

N° D'ORDRE

572.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. A. RECOURA,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure, Agrégé des Sciences physiques,
Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CHLORURES DE CHROME.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juillet 1886, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

DEBRAY, {
BOUTY, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1886

N° D'ORDRE :

572.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. A. RECOURA,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure, Agrégé des Sciences physiques,
Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CHLORURES DE CHROME.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juillet 1886, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

DEBRAY, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1886

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEUR HONORAIRE ...	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.....	Botanique.
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BERT.....	Physiologie.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
PROFESSEURS	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	DEBRAY.....	Chimie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	N.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
PROFESSEUR ADJOINT	WOLF.....	Physique céleste.
	POINCARÉ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
CHARGÉS DE COURS	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
PROFESSEUR SUPPLÉANT ...	DASTRE.....	Physiologie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR, MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

A. RECOURA.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550201_0007

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

CHLORURES DE CHROME.

INTRODUCTION.

L'histoire des chlorures de chrome est particulièrement intéressante; aussi a-t-elle été l'objet de nombreux travaux dont les principaux sont dus à M. Peligot, à Möberg, à Loewel ⁽¹⁾. Malheureusement, par suite des difficultés très grandes qui entourent leur préparation et à cause de l'existence d'états isomériques mal définis pour le sesquichlorure, l'histoire de ces corps présente encore de nombreuses lacunes et bien des faits inexplicables.

Je me suis proposé de combler, autant que possible, cette lacune. Dans ce but, j'ai imaginé pour ces corps des procédés de préparation simples et commodes, qui permettent de les étudier à loisir.

En outre, j'ai appliqué à l'étude des états isomériques du sesquichlorure les méthodes thermochimiques, et, en

⁽¹⁾ PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XII, XIV, XVI. — LOEWEL, *Journal de Pharmacie*, 3^e série, t. VII. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XL. — MÖBERG, *Journal für prakt. Chemie*, t. XXIX (1843).

les prenant pour guides, j'ai pu arriver à éclaircir cette question.

Ce travail a été exécuté au Collège de France, dans le laboratoire de M. Berthelot et d'après ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis de témoigner ici à ce maître illustre l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ce travail comprend deux Parties bien distinctes :

Une première Partie préliminaire est consacrée au protochlorure de chrome. La seconde Partie, qui est la principale, est consacrée à l'étude du sesquichlorure de chrome, de ses états isomériques, de ses relations avec le protochlorure.

PREMIÈRE PARTIE.

PROTOCHLORURE DE CHROME.

Ces recherches ont principalement pour but l'étude du sesquichlorure de chrome. Je ne me suis occupé du protochlorure de chrome que dans ses relations avec le sesquichlorure. Dans ce but, j'ai dû préparer de grandes quantités de protochlorure. J'ai fait usage d'un ensemble de procédés que je crois utile de faire connaître, parce qu'ils simplifient la préparation et le maniement de ce corps si éminemment altérable. Cette première Partie est consacrée à la description de ces procédés.

Le protochlorure de chrome anhydre s'obtient, comme on sait, en réduisant à une température très élevée le sesquichlorure anhydre par l'hydrogène *bien exempt d'oxygène* (Peligot, Möberg, Moissan). Mais cette opération ne peut constituer une préparation courante du protochlorure, parce qu'elle est extrêmement délicate et qu'elle nécessite l'emploi du sesquichlorure anhydre,

corps d'une préparation longue et pénible et d'un prix élevé.

On obtient plus facilement le protochlorure hydraté en dissolution, en réduisant une dissolution de sesquichlorure hydraté par le zinc et l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air (Debray, Loewel). On obtient ainsi une dissolution de protochlorure de chrome mêlée à du chlorure de zinc. On ne peut songer, pour obtenir ce corps cristallisé, à employer les procédés ordinaires, évaporation, concentration, à cause de son *altérabilité instantanée et considérable à l'air*. Pourtant, en effectuant la réduction d'une dissolution très concentrée de sesquichlorure, on peut obtenir le protochlorure cristallisé (Moissan); car, quoique extrêmement soluble, il l'est moins que le sesquichlorure. En tout cas, le lavage et la dessiccation des cristaux exigent des précautions et des manipulations telles, que ce sont des opérations que l'on peut faire une fois pour établir la composition du corps, mais qui ne peuvent constituer une préparation pratique.

J'ai donc dû avoir recours à des procédés particuliers.

Préparation directe d'une dissolution de protochlorure de chrome au moyen du bichromate de potasse. — On obtient une dissolution de protochlorure de chrome, en réduisant par le zinc une solution acide de sesquichlorure, dissolution obtenue, comme on sait, par réduction d'un chromate. J'arrive au même résultat, en passant directement du bichromate de potasse au protochlorure de chrome, par l'action combinée du zinc et de l'acide chlorhydrique en excès. Comme cette réaction m'a paru ne réussir très bien qu'entre certaines limites, je la décrirai avec soin.

On introduit dans un matras de 3^{lit} de capacité 300^{gr} ou 400^{gr} de grenaille de zinc distillé, puis 50^{gr} de bichromate de potasse très finement pulvérisé, et l'on y verse un

mélange de 300^{cc} d'acide chlorhydrique pur fumant avec 200^{cc} d'eau. Au bout de quelques instants d'agitation, la réaction s'effectue si violemment que le liquide entre en ébullition. La liqueur devient verte, par suite de la formation passagère du sesquichlorure de chrome; puis, l'effervescence s'étant apaisée, la liqueur, qui était opaque, devient en quelques minutes transparente, parfaitement limpide et d'un bleu de ciel magnifique. La réaction est terminée. *On peut ainsi obtenir en sept ou huit minutes une dissolution de protochlorure de chrome en partant du bichromate de potasse.* Le dégagement de chaleur énorme qui accompagne cette réaction est une condition de sa rapidité; car, si l'on refroidit le mélange, la réaction est beaucoup plus longue; si, pour une raison quelconque (pulvérisation insuffisante du bichromate, par exemple), la réaction n'a pas pu s'étendre instantanément à toute la matière et qu'elle continue alors à s'effectuer à une température moins élevée, la transformation complète de la liqueur en protochlorure exige, dans ce cas, plusieurs heures.

Si l'on veut en préparer de grandes quantités, le même appareil peut servir. Il suffit de transvaser dans un autre flacon la dissolution, en suivant les procédés ordinairement employés pour le maniement de ces liquides altérables à l'air ⁽¹⁾. On arrive ainsi à préparer en quel-

(1) Ces procédés sont très simples. Toutes les manipulations doivent se faire dans une atmosphère de gaz inerte. Il faut avoir un appareil à acide carbonique de Deville de grandes dimensions. On dirige un jet d'acide carbonique dans le matras où s'effectue la réaction. La réaction terminée, on adapte au matras un bouchon portant deux tubes: le premier est droit et ne doit pas plonger dans le liquide; on le met en communication avec l'appareil à acide carbonique; le second, recourbé en forme de siphon, plonge jusqu'au fond du matras. Grâce à la pression développée par l'acide carbonique, on décante ainsi le protochlorure, que l'on reçoit dans un flacon préalablement rempli d'acide carbonique.

Dans les cas où la présence de l'acide carbonique est un inconvénient,

ques heures plusieurs litres de cette dissolution. Il est bon de la conserver en présence du zinc, pour détruire les effets de l'oxydation, s'il s'en produit. C'est une dissolution de protochlorure de chrome qui renferme du chlorure de potassium et du chlorure de zinc.

Usage de la dissolution brute du protochlorure. — J'ajouterai, en passant, que j'emploie cette dissolution brute, qui s'obtient si facilement, pour préparer des flacons laveurs destinés à dépouiller complètement les gaz inertes d'oxygène. Un seul laveur arrête *complètement toute trace* d'oxygène. En effet, un second laveur témoin, placé à la suite du premier, ne change pas de couleur, et l'on sait qu'une oxydation, même très faible, fait perdre au protochlorure sa limpidité et sa belle couleur bleue, en le transformant en une liqueur verte et opaque. D'ailleurs le même laveur peut servir très longtemps, si l'on y met un excès de zinc qui régénère constamment le protochlorure, en ayant soin toutefois de maintenir la liqueur acide. Mais les flacons laveurs pourvus de zinc ne doivent être employés que si l'on ne craint pas la présence de petites quantités d'hydrogène.

Préparation d'une dissolution concentrée et pure de protochlorure de chrome. — Cette liqueur est trop étendue pour qu'on puisse la faire cristalliser. Mais on la transforme facilement en une dissolution saturée de la façon suivante : On précipite le chrome à l'état d'acétate de protoxyde de chrome par une dissolution saturée d'acétate de soude (Peligot). L'acétate de protoxyde, très peu soluble dans l'eau, se dépose au fond du flacon sous la forme d'une poudre rouge. On décante le liquide surnageant et on lave une ou deux fois le précipité avec de l'eau

il faut remplacer l'appareil de Deville par un appareil à azote de M. Berthelot, au moyen duquel on obtient très facilement une production continue d'azote à froid.

saturée d'acide carbonique, et finalement on le redissout dans une quantité équivalente d'acide chlorhydrique fumant. On a ainsi une dissolution très concentrée de protochlorure de chrome, qui ne renferme comme impureté que de l'acide acétique.

Il va sans dire que toutes les décantations et les lavages doivent s'effectuer à l'abri de l'air, par des pressions d'acide carbonique, comme je l'ai indiqué précédemment.

Protochlorure de chrome cristallisé. — J'ai remarqué que le protochlorure de chrome est à peu près complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique. J'ai utilisé cette propriété pour retirer le protochlorure de chrome de ses dissolutions. J'ajoute à la dissolution saturée obtenue précédemment une fois ou une fois et demie son volume d'acide chlorhydrique fumant, et je refroidis à 0°. J'obtiens, au bout de quelque temps, une abondante cristallisation de protochlorure de chrome en paillettes volumineuses. Le rendement est plus avantageux, et l'on précipite la presque totalité du chlorure si, au lieu d'employer l'acide dissous, on emploie l'acide gazeux ; mais il faut alors avoir soin de se servir d'un appareil à acide chlorhydrique fonctionnant depuis une heure ou deux, de façon que le gaz ne soit pas souillé d'oxygène. On arrête le courant lorsque la liqueur mère est à peu près complètement décolorée. Si l'on poussait l'action plus loin, on obtiendrait un chlorhydrate de chlorure que je décrirai plus tard ; on serait d'ailleurs averti de sa formation par le changement de couleur du précipité, qui de bleu deviendrait blanc.

On obtient ainsi un précipité bleu cristallin très fin.

Procédé spécial de dessiccation à l'abri de l'air par le kaolin et maniement du protochlorure solide. — Ce corps est si rapidement altérable à l'air, qu'à moins d'employer des appareils fort compliqués, on ne peut le séparer de la dissolution mère et le dessécher ; aussi ai-je dû re-

noncer aux procédés ordinaires de dessiccation et employer une méthode spéciale. Pour éviter toute altération provenant de transvasements, je dessèche le chlorure dans les vases mêmes où je le produis. Pour cela, je le prépare dans des tubes à essai de grand modèle; je tasse le précipité au fond du tube à l'aide d'une baguette de verre aplatie et je décante la liqueur mère qui surnage. Puis je comprime fortement au-dessus du précipité du kaolin dont je remplis le tube, que je ferme ensuite à la lampe ou que je bouche avec du mastic. Toutes ces opérations se font *sans aucune précaution spéciale*, car la petite quantité d'oxygène que l'on peut introduire ainsi est absorbée immédiatement par le reste de la liqueur mère qui imprègne les cristaux. Cette liqueur ne tarde pas à être absorbée complètement par le kaolin. En général, au bout de vingt-quatre heures, la dessiccation est complète; on en juge d'ailleurs facilement : le précipité imprégné d'eau mère est bleu foncé, le précipité sec est bleu très clair. Le précipité pulvérulent obtenu par l'acide chlorhydrique gazeux se prête mieux à ce mode de dessiccation que les cristaux en paillettes obtenus au moyen de l'acide dissous. J'ajouterai que, si l'on ne refroidit pas brusquement le mélange de chlorure et d'acide dissous, on obtient alors, par une cristallisation lente, des cristaux très volumineux, mais qui ne pourraient être desséchés par ce procédé spécial.

Il devient alors très facile de manier le protochlorure de chrome. Ces tubes, s'ils sont bien fermés, se conservent inaltérés indéfiniment. Si l'on veut s'en servir, on détermine, au-dessous de la surface de séparation du kaolin et du chlorure, une fente circulaire dans le tube à essai, à l'aide d'une pointe chauffée; puis on introduit le tube dans un flacon plein d'acide carbonique ou dans l'appareil où l'on veut placer le chlorure, et, par une légère pression contre les parois, on détache la partie infé-

rière du tube à essai qui renferme le chlorure. Celui-ci se trouve ainsi séparé du kaolin sans avoir subi la moindre oxydation.

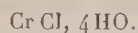
Ce procédé de dessiccation à l'abri de l'air est d'ailleurs d'un emploi général et peut s'appliquer à toutes les substances altérables à l'air, pourvu qu'elles ne soient pas en cristaux très volumineux. J'en ai vérifié l'efficacité sur des substances bien déterminées, et j'ai reconnu que le kaolin devait être préféré à d'autres matières, telles que le plâtre, capables d'absorber l'eau. Ce procédé présente différents avantages : il ne nécessite aucun appareil spécial, la dessiccation s'effectue spontanément à la température ordinaire, et enfin, et c'est là le principal avantage, le produit n'a à subir aucun transvasement entre le moment où on le produit et le moment quelconque où on l'utilise.

Cet ensemble de procédés simplifie, je crois, beaucoup la préparation et le maniement du protochlorure de chrome. Le principal avantage consiste en ce que, grâce au procédé de dessiccation que j'emploie, ce sont les dissolutions seules que l'on a à préserver du contact de l'air, et l'on peut alors se contenter d'une préservation grossière et approximative, car l'oxydation partielle des dissolutions est sans influence sur la pureté du produit cristallisé, grâce à la solubilité des produits d'oxydation, qui est bien supérieure à celle des protosels. L'usage d'une atmosphère absolument exempte d'oxygène, telle que celle qu'exigeraient les produits cristallisés, amènerait de grandes complications.

C'est grâce à cette circonstance que la préparation du protochlorure de chrome devient presque aussi simple que celle de beaucoup de substances d'un usage courant.

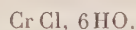
Composition du protochlorure hydraté. — J'ai pu ainsi préparer en peu de temps de très grandes quantités

de protochlorure cristallisé. Le protochlorure précipité par l'acide gazeux est une poudre cristalline bleu clair. Les paillettes obtenues au moyen de l'acide dissous, étant plus volumineuses, sont d'un bleu plus foncé. L'analyse m'a montré que leur composition était la même. On obtient ainsi l'hydrate



	Trouvé.	Calculé.
Cr.	26,57	26,86
Cl.	35,42	36,29
HO.	38,01	36,85
	100,00	100,00

M. Moissan a obtenu par la cristallisation spontanée d'une dissolution sursaturée un autre hydrate



Chlorhydrate de protochlorure de chrome. — Je signale en passant un composé que j'ai mentionné précédemment et qui prend naissance dans la préparation du protochlorure de chrome.

Quand, dans une dissolution concentrée et refroidie à 0° de protochlorure de chrome, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec et dépouillé d'oxygène, on précipite, comme je l'ai montré, le protochlorure cristallisé. Comme celui-ci est à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique, on arrive ainsi à décolorer presque complètement la liqueur bleue. Si l'on prolonge le courant de gaz, celui-ci continue à s'absorber; puis, quand la liqueur est près d'être saturée, on voit tout à coup le précipité bleu déjà formé changer de couleur et devenir en quelques instants blanc bleuâtre. A partir de ce moment, le courant n'amène plus aucune modification.

Le composé ainsi formé est une poudre très fine d'un

blanc légèrement bleuâtre. A 0°, en présence de la liqueur mère saturée d'acide chlorhydrique, il est stable. Mais, si on le laisse revenir à la température ordinaire, il se décompose lentement au sein de la dissolution, en dégageant des bulles de gaz chlorhydrique et reprenant sa couleur bleue. C'est un chlorhydrate de protochlorure de chrome.

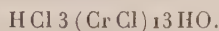
Son analyse a présenté quelques difficultés; car, outre qu'il se dissocie constamment en perdant de l'acide chlorhydrique, il est aussi altérable que le protochlorure lui-même, et ne peut par conséquent être mis en contact, même un seul instant, avec une atmosphère ne renfermant même que des traces d'oxygène, sans s'oxyder immédiatement. Je ne pouvais employer ici, et je l'ai constaté, le procédé de dessiccation que j'emploie pour le protochlorure, à cause de la dissociation partielle qui se produit même sous le kaolin.

Pour arriver à le sécher et à le peser, j'ai opéré de la façon suivante. Je l'ai complètement débarrassé de l'eau mère, en le lavant sur un petit entonnoir cylindrique avec de la benzine purgée d'air; puis, sans que le composé ait jamais le contact de l'air, et il suffit pour cela de le maintenir couvert de benzine, j'ai mis le couvercle de cet entonnoir en communication avec un appareil à acide chlorhydrique, en produisant une légère aspiration pour faciliter le passage du gaz au travers du précipité. Grâce à la volatilité de la benzine, le composé a pu être ainsi bien desséché dans un courant d'acide chlorhydrique sans dissociation. (J'ai constaté qu'il avait la même richesse en acide chlorhydrique que le composé simplement lavé avec la benzine et non desséché.)

J'ajouterai qu'il faut ici un acide chlorhydrique *absolument* dépourvu d'oxygène, et que le procédé que j'emploie dans la préparation du protochlorure, et qui consiste à se servir d'un appareil fonctionnant depuis une heure ou deux, est ici insuffisant; j'ai dû faire traverser au gaz

chlorhydrique une longue colonne de tournure de cuivre chauffée

L'analyse de ce produit a donné la composition suivante :



	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	41,98	41,89
H de HCl calculé.	0,29	0,29
Cr.	22,83	23,26
HO par différence.	34,94	34,56
	100,04	100,00

Ce composé rentre dans la catégorie déjà nombreuse des chlorhydrates de chlorure. M. Berthelot a montré, comme on sait, que la fixation de l'acide chlorhydrique par les chlorures est un phénomène général et a indiqué les conditions thermochimiques de sa réalisation (*Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XXIII, p. 85 et 94). M. Ditte a isolé un assez grand nombre de ces composés (*ibid.*, t. XXII, p. 551). J'aurai l'occasion de décrire des composés semblables formés par le sesquichlorure.

Protochlorure de chrome anhydre.— Le protochlorure anhydre a été obtenu pour la première fois simultanément par M. Peligot et par Möberg, en réduisant le sesquichlorure anhydre par l'hydrogène au rouge sombre. M. Moissan a donné à cette préparation assez délicate une forme plus simple « en choisissant comme réducteur un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournit avec facilité, par élévation de température, tout l'hydrogène nécessaire à la réduction ».

Néanmoins, pouvant obtenir le protochlorure de chrome hydraté cristallisé très facilement, j'ai pensé que j'aurais peut-être avantage à préparer le protochlorure anhydre par simple déshydratation du protochlorure hy-

draté. Dans ce but, j'ai chauffé le protochlorure hydraté dans un courant d'azote. L'opération est délicate. Il faut chauffer avec précaution; on voit le chlorure perdre peu à peu sa couleur bleue et devenir blanc: on peut alors chauffer jusqu'à 250°. Il faut éviter de dépasser cette température en présence de la vapeur d'eau, sous peine de voir le protochlorure verdier par oxydation aux dépens de l'oxygène de l'eau.

On obtient ainsi une masse blanche caverneuse, qui se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur considérable, en donnant une dissolution bleue. Si l'opération n'a pas été bien conduite, il peut y avoir un léger résidu insoluble de sesquioxysde de chrome. L'analyse de ce produit m'a donné la composition du protochlorure de chrome :

	Trouvé.	Calculé.
Cr.	43,08	42,54
Cl.	56,66	57,46
	99,74	100,00

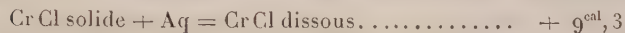
Quoi qu'il en soit, je ne recommande pas ce procédé de préparation, qui exige beaucoup de précautions, et la dépense d'un volume considérable d'azote. J'ai tenu simplement à le signaler ici comme un nouveau mode de production du protochlorure anhydre.

J'ai préparé le protochlorure anhydre dans le but de mesurer sa chaleur de dissolution dans l'eau. Cette donnée m'était en effet nécessaire pour établir la chaleur de transformation du protochlorure en sesquichlorure dont je parlerai plus loin.

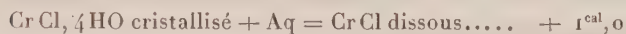
Mesure de la chaleur de dissolution du protochlorure anhydre. — Cette opération doit s'effectuer, bien entendu, à l'abri de l'air. Aussi ai-je dû me servir d'une fiole calorimétrique en verre fermée et opérer la dissolution dans un courant d'azote. Cette opération assez délicate a été

accompagnée de toutes les précautions et corrections indiquées (BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*).

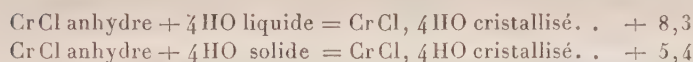
J'ai trouvé, comme moyenne de plusieurs déterminations suffisamment concordantes,



J'ajouterai, à titre de renseignement et sans insister autrement sur les difficultés pratiques de ces sortes d'expériences, ce qui serait sans intérêt, que j'ai déterminé de même la chaleur de dissolution du chlorure hydraté à 4^{ét} d'eau. J'ai trouvé comme moyenne



Comme conséquence, on peut en déduire la chaleur de combinaison du protochlorure anhydre avec l'eau



Propriétés du protochlorure de chrome. — La propriété la plus remarquable du protochlorure de chrome, propriété qu'il partage du reste, mais à un degré différent, avec les autres protosels de chrome, c'est sa tendance considérable à passer à un degré supérieur de chloruration ou d'oxydation, c'est l'énergie et la rapidité vraiment extraordinaire et peut-être unique avec lesquelles il fixe l'oxygène; c'est à cette circonstance que sont dues les difficultés qui entourent sa préparation.

Néanmoins, à l'état anhydre, il est stable dans l'air sec. Pourtant j'ai remarqué que, mis en présence de l'air, il perd instantanément sa couleur parfaitement blanche, pour revêtir une teinte légèrement jaune dont je n'ai pas déterminé l'origine.

L'hydrate Cr Cl, 4 HO est infiniment plus altérable. Exposé à l'air, il absorbe *instantanément* l'oxygène en devenant noir verdâtre et tombant en déliquescence.

Aussi toute fausse manœuvre effectuée dans le maniement de ce corps, si rapide qu'elle ait été, est irréparable. M. Peligot a démontré, et j'ai eu occasion de le vérifier indirectement par une autre méthode, que dans ces circonstances 2^{eq} de protochlorure CrCl fixent 1^{eq} d'oxygène ($\text{O} \equiv 8$), de façon à former l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$, qui est cette masse verte déliquescence dont j'ai parlé. Cette combinaison, qui s'effectue instantanément, est accompagnée d'un dégagement de chaleur tel, qu'il est impossible de toucher le produit.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de mesurer ce dégagement de chaleur, pour avoir la mesure du pouvoir réducteur de ce corps. Cette donnée m'était d'ailleurs nécessaire pour étudier la transformation du protochlorure en sesquichlorure.

Pour oxyder le protochlorure de chrome, j'ai employé l'oxygène libre. La solution de protochlorure (2^{eq} = 10^{lit}) était contenue dans une fiole calorimétrique en verre fermée; l'oxygène renfermé dans un gazomètre était amené par un tube plongeant dans la dissolution. Le poids de l'oxygène fixé était déterminé par l'augmentation du poids de la fiole. Les corrections de refroidissement ont été effectuées suivant la méthode Regnault et Pfaundler.

J'ai trouvé ainsi, comme moyenne de nombreuses expériences,



J'avais préalablement vérifié, en faisant deux expériences consécutives sur la même liqueur, l'une au début, l'autre au voisinage de la saturation, que la quantité de chaleur dégagée était proportionnelle au poids de l'oxygène dissous.

Ainsi la fixation d'un équivalent d'oxygène par le protochlorure de chrome dissous est accompagnée d'un déga-

gement de chaleur de 50^{cal} ,4. Ce nombre considérable suffit à expliquer l'altérabilité si grande de ce produit et ses propriétés réductrices si énergiques. Peu de corps simples fixent l'oxygène avec une énergie aussi considérable que ce composé. Le protochlorure de chrome fait preuve, en cette circonstance, d'une activité de combinaison comparable à celle d'un corps simple. Aussi ne serait-il pas sans intérêt d'étudier les combinaisons qu'il peut former avec d'autres éléments. Ayant à ma disposition des procédés simples de préparation, je compte poursuivre cette étude.

Mais, dans le présent travail, il n'est question du protochlorure que dans ses relations avec le sesquichlorure.

J'ai tenu à exposer tout d'abord ces quelques faits pour pouvoir aborder maintenant sans interruption l'étude du sesquichlorure.

DEUXIÈME PARTIE.

SESQUICHLORURE DE CHROME.

INTRODUCTION.

Cette seconde Partie, qui est la principale, est consacrée à l'étude du sesquichlorure de chrome, de ses états isomériques, de ses relations avec le protochlorure.

Une certaine confusion règne dans l'histoire du sesquichlorure de chrome; elle provient de l'existence d'états isomériques mal définis de ce chlorure. On n'a pas pu caractériser ces isomères d'une façon nette, parce qu'on n'a pu les obtenir à l'état solide et que, leurs dissolutions se transformant les unes dans les autres sous différentes influences, on est conduit à des confusions continues.

J'ai pensé que les méthodes thermochimiques permèt-

traient d'apporter de l'ordre dans cette confusion, en donnant des renseignements précis sur l'état des dissolutions et leur constitution.

En effet, grâce à elles, j'ai pu étudier méthodiquement la dissolution du sesquichlorure, ses transformations, les circonstances et les lois de ces transformations, et faire rentrer ainsi dans un même cadre les phénomènes divers, sans lien, souvent contradictoires en apparence, épars dans les Mémoires de différents chimistes; j'ai pu en découvrir de nouveaux et donner l'explication de certaines particularités de cette curieuse dissolution.

J'expose mes recherches dans l'ordre suivant :

J'établis d'abord l'existence de deux états isomériques bien définis du sesquichlorure hydraté, le *chlorure vert* et le *chlorure gris*, et je donne pour obtenir ces composés cristallisés des procédés simples de préparation.

J'étudie leurs relations mutuelles et les lois de leur transformation l'un dans l'autre.

Je passe ensuite en revue des réactions de différente nature, qui donnent naissance à des dissolutions de sesquichlorure, et je fais voir qu'il faut rattacher toutes ces dissolutions, si différentes qu'elles soient en apparence, à ces deux types uniques, m'arrêtant tout particulièrement dans cette étude aux dissolutions de sesquichlorure qui proviennent du sesquichlorure anhydre et du protochlorure de chrome, à cause des propriétés curieuses qu'elles présentent.

J'étudie ensuite les relations de ces composés avec les autres sels de chrome, et j'établis à cette occasion la constitution de ce qu'on appelle les *sels verts de chrome*.

Enfin cette étude se termine par la mesure de la chaleur de formation du sesquichlorure à partir du protochlorure.

Dans le courant du travail, j'ai l'occasion de signaler à plusieurs reprises des faits nouveaux relatifs au ses-

quioxyde de chrome et particulièrement l'existence de variétés de sesquioxyde d'une capacité de saturation par les acides, différente de la capacité du sesquioxyde ordinaire.

CHAPITRE I.

SESQUICHLORURE DE CHROME HYDRATÉ VERT CRISTALLISÉ.

C'est le seul sesquichlorure de chrome hydraté que l'on ait isolé à l'état solide jusqu'à présent. On l'obtient en dissolution par la réduction des chromates ou de l'acide chromique en présence de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des dissolutions vertes qui ne cristallisent que très difficilement, à la longue, à l'abri de l'air humide, à cause de la solubilité extrême du produit et des altérations que lui fait subir l'action de la chaleur.

M. Peligot a obtenu également des cristaux de sesquichlorure de chrome vert par l'évaporation dans le vide sec de la dissolution du sesquichlorure anhydre. (Ce sesquichlorure est obtenu, comme on sait, par l'action combinée du chlore et du charbon sur le sesquioxyde de chrome.)

Mais ce ne peuvent être là que des modes de production et non des procédés de préparation.

Récemment M. l'abbé Godefroy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 105) a obtenu, dans l'action du chlore sur le bichromate de potasse en présence de l'alcool, le sesquichlorure de chrome vert dissous dans des composés organiques qui l'abandonnent facilement à l'état cristallisé. On peut, par de nouvelles cristallisations, débarrasser ce produit des matières organiques qui l'imprègnent. Ce procédé, qui constitue un progrès énorme au point de vue de la facilité de la production, présente néanmoins l'inconvénient de nécessiter l'emploi d'un courant prolongé de chlore et des cristallisations qui sont une cause de perte sérieuse avec un

corps aussi soluble. [L'hydrate $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 20\text{HO}$, formé à basse température, fond dans son eau de cristallisation à la température ordinaire (Godefroy).]

Préparation du sesquichlorure de chrome vert cristallisé. — J'ai songé alors à employer un procédé semblable à celui qui m'a servi à préparer le protochlorure de chrome cristallisé, et qui consiste à précipiter le chlorure de sa dissolution par un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

Il faut d'abord préparer une dissolution saturée de sesquichlorure par réduction d'un chromate. On ne peut employer le bichromate de potasse, car l'acide chlorhydrique gazeux précipiterait ensuite de la dissolution, non seulement le sesquichlorure, mais aussi du chlorure de potassium et même, comme je l'ai reconnu, un chlorure double de potassium et de chrome.

J'obtiens cette dissolution en faisant bouillir pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant l'acide chromique du commerce avec un grand excès d'acide chlorhydrique ordinaire (Moissan).

J'évapore ensuite cette dissolution jusqu'à l'amener à l'état sirupeux, et je coule ce sirop en plaques peu épaisses. Par refroidissement, surtout à l'abri de l'air humide, ces plaques se solidifient d'autant plus facilement que la liqueur évaporée contenait un plus grand excès d'acide chlorhydrique. (Nous en verrons plus loin la raison.)

J'obtiens ainsi des plaques vertes, amorphes, dures et cassantes, qui sont du sesquichlorure de chrome brut, contenant toutes les impuretés de l'acide chromique du commerce. Je puis ainsi préparer en fort peu de temps de très grandes quantités de cette matière verte, qui constitue la matière première de la préparation du sesquichlorure.

Avec cette matière première, on peut préparer sans

difficulté des dissolutions saturées de sesquichlorure. Il suffit alors, pour obtenir le chlorure cristallisé, de faire passer dans la dissolution maintenue froide un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le courant précipite de la dissolution saturée la moitié du chlorure dissous.

J'avais d'abord réuni toutes les phases de cette préparation en une seule, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution saturée d'acide chromique, mais la transformation est très longue; elle exige un courant très prolongé d'acide chlorhydrique, et le sesquichlorure finalement obtenu est toujours imprégné d'acide chlorochromique.

Le chlorure précipité est desséché sur des plaques poreuses à l'abri de l'air humide, car il est très facilement déliquescent. Il est formé de petits cristaux vert émeraude qui peuvent être assez volumineux si le courant d'acide chlorhydrique est lent. Le composé desséché dans ces conditions renferme, d'après mes analyses, très sensiblement 13^{eq} d'eau de cristallisation.

J'ai décrit avec quelques détails la méthode que j'ai employée pour la préparation de ce composé, parce qu'elle constitue un procédé réellement pratique et rapide pour préparer couramment le sesquichlorure de chrome cristallisé.

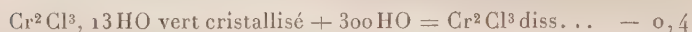
Étude de la dissolution du sesquichlorure vert cristallisé. — Les renseignements fournis par les différents chimistes sur la dissolution du sesquichlorure sont contradictoires. En voici la raison : cette dissolution éprouve, comme je le montrerai, des modifications profondes sous différentes influences (temps, température, acidité de la liqueur, etc.) Or, à cause de la difficulté de se procurer le chlorure cristallisé, on s'est borné en général à étudier les dissolutions mères obtenues directement par réduction des chromates ou même dissolution du chlorure anhydre; or, suivant les circonstances qui ont accompagné la pré-

paration, les modifications éprouvées par ces dissolutions sont différentes et ont conduit les auteurs à émettre des opinions en apparence contradictoires sur un même sujet.

En partant du chlorure cristallisé, j'ai pu étudier méthodiquement cette dissolution si curieuse et suivre ses transformations, grâce aux indications si précises des méthodes calorimétriques.

Le sesquichlorure de chrome cristallisé est extrêmement soluble; comme je l'ai déjà dit, il existe un hydrate qui, à la température ordinaire, fond dans son eau de cristallisation.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau; j'ai trouvé :



Elle est donc négligeable.

Les dissolutions concentrées sont d'un vert noir absolument opaque. Les dissolutions étendues sont vert-émeraude. Elles donnent un spectre d'absorption qui est constitué par une seule bande verte occupant à peu près tout le vert spectral. Aussi la lumière d'une bougie observée au travers de cette dissolution est complètement verte. C'est là un caractère sur lequel les renseignements étaient bien contradictoires et qui est très important, car il permet de juger de l'altération des dissolutions.

Si en effet on abandonne une de ces dissolutions à elle-même, on la voit au bout de peu de temps changer de couleur, le vert devient plus sombre, et, au bout d'une dizaine de jours, la dissolution est devenue bleu violet. Déjà au bout d'un jour l'altération est sensible, et la flamme d'une bougie observée au travers de la dissolution est encore verte, mais elle est bordée de rouge; finalement elle est rouge pourpre. Dès le premier jour, on voit apparaître dans le spectre d'absorption une bande rouge, qui devient de plus en plus intense à mesure que la disso-

lution vieillit; de sorte que, finalement, le spectre d'absorption est constitué par une bande rouge intense et par une bande vert bleu.

Cette altération des dissolutions étendues, qui s'effectue en une dizaine de jours à la température ordinaire, peut être activée par la chaleur. Si en effet on chauffe cette dissolution verte au-dessus de 80° , elle devient vert sombre, dichroïque à la lumière artificielle, et reste telle tant qu'elle est chauffée; mais par refroidissement, si rapide que soit ce refroidissement, elle prend une couleur vert bleu, voisine de la couleur bleu violet des dissolutions vieilles, et qui correspond à un état voisin de celui de ces dissolutions, mais qui, dans les premiers jours au moins, ne lui est pas identique, ainsi que je le montrerai par les mesures calorimétriques.

Mais j'ai pu effectuer cette transformation des dissolutions vertes en dissolutions bleu violet instantanément et complètement d'une façon très simple. Il suffit de traiter une dissolution *verte* par une dissolution équivalente de soude (3^{eq}NaO pour $1^{\text{eq}} \text{Cr}^2 \text{Cl}^3$). On précipite ainsi le sesquioxyde de chrome; on le redissout immédiatement par une quantité équivalente d'acide chlorhydrique (3^{eq}HCl), et le chlorure ainsi régénéré est une dissolution *bleu violet*. Il est nécessaire de ne pas employer un excès de soude et de ne pas abandonner le précipité de sesquioxyde de chrome quelque temps avant de le redissoudre; car, sous l'influence de la soude, du temps, etc., l'oxyde de chrome subit, comme j'aurai l'occasion de le montrer, une transformation isomérique, et l'on régénérerait alors un chlorure d'une espèce différente, ou tout au moins partiellement transformé, ce qu'indiquerait la couleur de la liqueur, qui serait non pas bleu violet, mais vert bleu.

Ainsi donc, ces changements de couleur permettent de reconnaître que, sous différentes influences, la dissolution

du sesquichlorure vert subit une transformation. Mais où s'arrête cette transformation? Quand est-elle complète? Quelle est sa nature? C'est ce que ne peut indiquer ce caractère grossier et c'est ce qu'établissent d'une façon très nette les mesures calorimétriques.

Méthodes calorimétriques. — Pour caractériser une dissolution de sesquichlorure de chrome, j'emploie la réaction suivante :



et aussi comme complément d'indication



Ces deux réactions sont instantanées toutes les deux.

Dans la première, il n'y a pas lieu de craindre la précipitation d'oxychlorures, car la liqueur finale est toujours neutre.

Comme ces deux réactions calorimétriques sont les deux seules qui vont être utilisées dans tout le cours de ce travail, je vais ajouter quelques indications complémentaires. On sait (voir *Mécanique chimique*, t. I, p. 102) que la chaleur dégagée par une réaction dépend de la température à laquelle s'effectue cette réaction, et que, pour avoir des indications comparables, il faut toujours opérer à la même température. Or j'ai reconnu, par des expériences directes, que la chaleur dégagée par la seconde réaction, c'est-à-dire la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome par l'acide chlorhydrique, ne varie que fort peu avec la température ou tout au moins de quantités du même ordre que les erreurs expérimentales. Quant à la chaleur dégagée par la première réaction, elle dépend de deux facteurs : 1° la chaleur de neutralisation du sesquioxyle de chrome, indépendante de la température; 2° la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique, qui varie beaucoup avec la température.

Mais l'étude de cette variation a été faite (Thomsen), et la chaleur de neutralisation de 1^{er} de soude étendue par l'acide chlorhydrique étendu étant, à 10°, + 14^{cal}, 25, est représentée à la température t par

$$\text{NaO étendu} + \text{HCl étendu} = 14,25 - 0,043 \times (t - 10).$$

Tous les nombres que je donnerai auront subi la correction de température et représenteront la chaleur dégagée à 10°.

Il y avait ici un intérêt particulier à avoir des nombres comparables, puisqu'il s'agit de comparer entre eux des états divers d'une même dissolution.

Titrage des dissolutions. — Il faut connaître rigoureusement le titre de la dissolution avant l'expérience calorimétrique, puisqu'il faut traiter cette dissolution par une quantité de soude qui doit être rigoureusement équivalente, sous peine de modifier profondément la réaction. Or on ne peut calculer exactement le titre de la dissolution d'après le poids de matière dissoute, à cause de la rapidité considérable avec laquelle le sesquichlorure cristallisé absorbe l'humidité. D'autre part, les dosages directs de chlore ou de chrome exigeraient un temps trop long, pendant lequel la dissolution s'altérerait.

J'ai donc dû avoir recours à des procédés de dosage volumétrique. J'ai employé la méthode alcalimétrique en prenant la phtaléine du phénol comme indicateur. C'est le seul indicateur dont le changement de couleur soit saisi très nettement, en présence du précipité vert d'oxyde de chrome que produit l'alcali.

J'ai comparé soigneusement cette méthode avec le dosage direct du chlore. J'ai trouvé une concordance complète. C'est là une preuve nouvelle que la soude employée en quantité équivalente ne produit pas de précipité de sel basique, comme cela arriverait avec l'alun de chrome, ainsi que je l'ai constaté par la même méthode.

Dissolution récente de chlorure vert. — Le chlorure cristallisé ayant été dissous dans l'eau et titré immédiatement, comme je viens de l'indiquer, la liqueur ($1^{\text{eq}} \text{Cr}^2 \text{Cl}^3 = 18^{\text{lit}}$) est traitée par 3^{eq} de soude

$$(\text{Na O } 1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}).$$

La minute suivante, on redissout le sesquioxyde de chrome par 3^{eq} d'acide chlorhydrique ($\text{HCl } 1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$). On régénère ainsi une dissolution de chlorure qui est bleu violet et sur laquelle on répète les deux opérations précédentes.

Voici les résultats trouvés à 10° :

(1)	$\text{Cr}^2 \text{Cl}^3$ vert diss. + 3 Na O diss. = 3 Na Cl diss. + $\text{Cr}^2 \text{O}^3$ préc.	+31,5
(2)	$\text{Cr}^2 \text{O}^3$ précipité + 3 HCl diss. = $\text{Cr}^2 \text{Cl}^3$ bleu dissous.....	+20,7
(3)	$\text{Cr}^2 \text{Cl}^3$ bleu diss. + 3 Na O diss. = 3 Na Cl diss. + $\text{Cr}^2 \text{O}^3$ préc.	+22,2
(4)	$\text{Cr}^2 \text{O}^3$ précipité + 3 HCl diss. = $\text{Cr}^2 \text{Cl}^3$ bleu dissous.....	+20,4

Discutons ces résultats :

L'ensemble des deux expériences (1) et (2) constitue un cycle dans lequel on est parti d'une *dissolution verte* pour arriver à une dissolution *bleu violet*, en produisant 3^{eq} de chlorure de sodium. La somme des quantités de chaleur dégagée $31,5 + 20,7 = 52,2$, surpasse la chaleur de neutralisation de 3^{eq} de soude $3 \times 14,25 = 42,75$ de $9^{\text{cal}},4$. Ces $9^{\text{cal}},4$ représentent donc la chaleur de transformation de la dissolution verte en la dissolution violette.

L'ensemble des expériences (2) et (3) constitue un cycle dans lequel on part de l'oxyde de chrome précipité, pour revenir à l'oxyde de chrome précipité, en produisant $3^{\text{eq}} \text{Na Cl}$. La somme des quantités de chaleur dégagée $20,7 + 22,2 = 42,9$ ne diffère de la chaleur de neutralisation de 3^{eq} de soude $42,75$ que d'une quantité qui est de l'ordre des erreurs d'expérience. L'état final est donc identique à l'état initial.

Même conclusion pour l'ensemble des expériences (3) et (4). La dissolution bleu violet résultat de l'expérience (2) est la même que la dissolution bleu violet résultat de l'expérience (4) (1).

De cet ensemble d'expériences on peut conclure :

Si d'une dissolution de sesquichlorure de chrome cristallisé vert on précipite le sesquioxyde de chrome par une quantité équivalente de soude et qu'on redissolve cet oxyde dans une quantité équivalente d'acide chlorhydrique, on régénère une dissolution violette qui est un état définitif. L'oxyde de chrome, précipité de cette dissolution violette et redissous, régénère la même dissolution violette.

La dissolution verte est caractérisée par le nombre 31,5.

La dissolution violette est caractérisée par le nombre 22,2.

Le passage de la dissolution verte à la dissolution violette s'effectue avec un dégagement de chaleur de $9^{\text{Cal}},4$ par équivalent.

Enfin la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome qui, en s'unissant à l'acide chlorhydrique, donne naissance à la solution violette est de $20^{\text{Cal}},7 = 3 \times 6,9$.

Dissolution vieillie. — Nous allons retrouver de nouveau cette dissolution violette. Une solution étendue de sesquichlorure vert, abandonnée à elle-même, se trans-

(1) On peut remarquer pourtant une différence appréciable, entre la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome $20,7$ dans l'expérience (2) et la chaleur de neutralisation $20,4$ dans l'expérience (4). Cette différence tient à ce que l'oxyde de l'expérience (4), ayant été précipité deux fois, a déjà subi un commencement d'altération. Je me suis assuré que, en laissant écouler un certain intervalle de temps entre la précipitation de l'oxyde et sa redissolution, cet écart était beaucoup plus grand, d'autant plus grand que l'intervalle de temps était plus considérable; il correspond à une altération de l'oxyde de chrome, qui passe à un état isomérique différent, dont j'aurai l'occasion de parler à la fin de cette étude.

forme peu à peu, comme je l'ai déjà dit ; elle perd sa belle couleur vert-émeraude, elle devient successivement vert sombre, vert bleu et finalement bleu violet, et cela en l'espace de quelques jours. On peut suivre ces variations avec le calorimètre :

Cr ² Cl ³ vert dissous immédiatement	
+ 3 Na O = 3 Na Cl + Cr ² O ³ précipité.....	+ 31,5
Cr ² Cl ³ vert dissous depuis deux jours	
+ 3 Na O = 3 Na Cl + Cr ² O ³ précipité.....	+ 28,4
Cr ² Cl ³ vert dissous depuis quatre jours	
+ 3 Na O = 3 Na Cl + Cr ² O ³ précipité.....	+ 26,7
Cr ² Cl ³ vert dissous depuis huit jours	
+ 3 Na O = 3 Na Cl + Cr ² O ³ précipité.....	+ 24,8
Cr ² Cl ³ vert dissous depuis quinze jours	
+ 3 Na O = 3 Na Cl + Cr ² O ³ précipité.....	+ 22
Cr ² Cl ³ vert dissous depuis trente jours	
+ Na O = 3 Na Cl + Cr ² O ³ précipité.....	+ 22

A partir de ce moment, la dissolution, qui est devenue bleu violet, est toujours caractérisée par le même nombre, et ce nombre est le même que celui qui caractérise la dissolution bleu violet obtenue dans l'expérience précédente, en dissolvant l'oxyde de chrome précipité dans l'acide chlorhydrique.

J'ajouterai que l'oxyde de chrome précipité de toutes ces dissolutions est toujours le même, et que, redissous dans l'acide chlorhydrique, il donne la solution bleu violet.

Ainsi donc, la dissolution du sesquichlorure vert dans l'eau n'est pas stable; elle se transforme lentement pour aboutir à un état final parfaitement déterminé, qui est une dissolution bleu violet, la même que l'on obtient immédiatement, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de chrome précipité d'une dissolution de chlorure. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur de 9^{Cal},4 par équivalent.

Constitution de la dissolution violette. — Les expériences précédentes établissent donc l'existence de deux états parfaitement définis des dissolutions étendues de sesquichlorure de chrome. Le premier correspond à un chlorure cristallisé. En est-il de même du second? Quelle est sa véritable nature? C'est ce que je vais établir dans le Chapitre suivant.

CHAPITRE II.

SESQUICHLORURE DE CHROME HYDRATÉ, GRIS,
CRISTALLISÉ.

Les sels de chrome existent, on le sait, sous deux formes, les sels verts et les sels violets. On connaissait le chlorure vert de chrome; c'est celui que je viens d'étudier; quant à la modification violette correspondante, on ne la connaissait pas à l'état cristallisé; pourtant on savait en préparer une dissolution en décomposant la dissolution d'un sel violet de chrome, l'alun de chrome, par un excès de chlorure de baryum. On obtenait ainsi une dissolution bleu violet.

De l'étude calorimétrique de cette réaction on a déduit (Thomsen) la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome par l'acide chlorhydrique et l'on a trouvé $20^{\text{Cal}}, 7$. Or c'est précisément le nombre que j'ai trouvé dans les expériences précédentes.

Donc la dissolution bleu violet, qui correspond aux sels violets de chrome, est identique à la dissolution bleu violet que j'ai obtenue dans le Chapitre précédent, soit par l'altération spontanée d'une dissolution de chlorure vert, soit par la dissolution dans l'acide chlorhydrique de l'oxyde de chrome précipité des dissolutions de chlorure vert.

Effets de la concentration sur la liqueur violette. — Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée dans le vide

sec une dissolution violette, pour en extraire le sel dissous, cette dissolution se concentre; mais, à mesure qu'elle se concentre, elle devient de plus en plus *verte*, et l'on a finalement une liqueur sirupeuse verte (Lœwel).

Je suis arrivé au même résultat en opérant la concentration par la chaleur; la liqueur devient de plus en plus verte, à mesure qu'elle se concentre. En étendant d'eau la liqueur sirupeuse verte, résultat de cette évaporation, on a une liqueur vert-émeraude absolument exempte de dichroïsme et identique à la dissolution du chlorure vert cristallisé.

Il semblait donc que, si les dissolutions violettes correspondaient à un état isomérique du sesquichlorure de chrome, il fallait renoncer à isoler ce composé, puisqu'il se détruisait par le seul fait de la concentration de la liqueur.

Néanmoins, j'ai tenu à étudier d'une façon précise l'influence de la concentration sur cette transformation. Je ne pouvais suivre pour cela le procédé de Lœwel (évaporation spontanée), qui eût été beaucoup trop long. Mais j'aurais pu prendre des dissolutions violettes, les amener par la chaleur à des concentrations croissantes et voir comment variait le nombre de calories qui caractérisait la liqueur. Mais il n'est même pas nécessaire de partir des dissolutions violettes, car j'ai reconnu que, si l'on chauffe au-dessus de 80° deux dissolutions de même concentration, l'une verte, l'autre violette, après refroidissement, leur état est le même; elles sont caractérisées par le même nombre.

J'ai donc opéré de la façon suivante. J'ai fait des dissolutions de chlorure vert cristallisé dans des quantités d'eau de plus en plus faibles; j'ai chauffé ces dissolutions à 80° (en tube scellé pour éviter la déperdition d'acide chlorhydrique) et je les ai étudiées au calorimètre immédiatement après refroidissement.

Voici les résultats que j'ai obtenus. Je rappellerai que la dissolution récente du chlorure vert cristallisé est caractérisé par le nombre 31,5 (action de la soude), et la dissolution bleu violet par le nombre 22,2.

Liqueurs chauffées à 80°, puis refroidies.

Action de la soude.

Cr ² Cl ³ , 13 HO + 176	HO, liqueur fortement dichroïque.....	^{Cal} + 24,9
» + 88	HO, liqueur fortement dichroïque.....	+ 25,9
» + 44	HO, liqueur dichroïque.....	+ 26,7
» + 22	HO, liqueur très peu dichroïque.....	+ 28,2
» + 11	HO, liqueur non dichroïque.....	+ 30,3
» + 5,5	HO, sursaturé, liqueur non dichroïque....	+ 31,4

On le voit, à mesure que la concentration de la liqueur augmente, celle-ci tend de plus en plus vers une dissolution de chlorure vert, et même, pour la dernière concentration, qui correspond du reste à un hydrate cristallisé stable à basse température, il n'y a pas de différence sensible avec le chlorure vert.

Ce résultat est conforme avec ce que j'avais déduit de la simple observation de la liqueur.

On peut énoncer ce résultat sous une autre forme : *L'altération que la chaleur fait subir à une dissolution de sesquichlorure de chrome vert est d'autant plus faible que la dissolution est plus concentrée.* On obtient par ce procédé des liqueurs qui sont intermédiaires entre la liqueur verte et la liqueur violette, et dont la soude précipite un oxyde de chrome qui est toujours le même, c'est-à-dire qui, redissous dans l'acide chlorhydrique, régénère la liqueur violette.

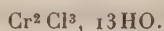
Je songeai alors à traiter ces dissolutions partiellement transformées par l'acide chlorhydrique gazeux, pour voir quelle serait la nature du chlorure précipité dans ces conditions. Or je suis arrivé à ce résultat très curieux, que ces dissolutions partiellement transformées se comportent

comme un mélange de chlorure violet et de chlorure vert, avec cette différence que le chlorure violet est seul précipité tout d'abord, et la liqueur abandonnée à elle-même ne dépose le chlorure vert que vingt-quatre heures plus tard.

Préparation du sesquichlorure hydraté gris solide. — Ainsi, grâce à cette heureuse circonstance, j'ai pu isoler le chlorure violet. Mais on prévoit ce qui doit arriver. Si l'on prend une liqueur très concentrée, sursaturée, comme la dernière de la série précédente, elle ne subit pas de transformation appréciable, et l'on ne précipite pas de chlorure violet. Si l'on prend la liqueur avant-dernière, on a un peu de chlorure violet et, le lendemain, beaucoup de chlorure vert. En un mot, la proportion *relative* du chlorure violet par rapport au chlorure vert va en augmentant, à mesure qu'augmente la dilution de la liqueur. Mais il ne faut pas prendre non plus une liqueur trop étendue, parce qu'alors l'acide chlorhydrique ne précipite plus rien, ni chlorure violet ni chlorure vert. Il faut choisir une concentration convenable que l'expérience seule peut indiquer.

Voici donc comment il faut opérer pour avoir le meilleur rendement. On fait une dissolution de chlorure vert cristallisé (ou plutôt de chlorure brut) dans son poids d'eau. On chauffe cette dissolution quelques minutes à 80°; puis, la dissolution étant refroidie, on la traite à 0° par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On obtient dans ces conditions un précipité gris pulvérulent extrêmement fin. On le sépare immédiatement de la liqueur en la filtrant sur du coton de verre (sans produire d'aspiration, car le précipité traverserait avec la liqueur le coton de verre). On l'essore ensuite à la trompe pour le débarrasser le plus possible de la liqueur mère (qui contient le chlorure vert encore dissous) et on le dessèche sur des plaques de porcelaine à l'abri de l'air humide.

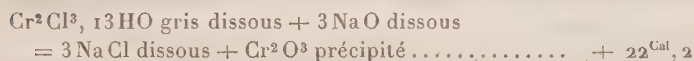
Ce précipité est une poudre grise. Mes analyses m'ont conduit à la composition



	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	38,53	38,58
Cr	19,24	19,02
HO par différence.....	42,23	42,40
	100,00	100,00

C'est exactement la composition du sesquichlorure vert cristallisé, que je précipite par le même procédé des dissolutions vertes.

Très soluble dans l'eau, il donne une solution bleu violet. Cette dissolution est caractérisée de la façon suivante :



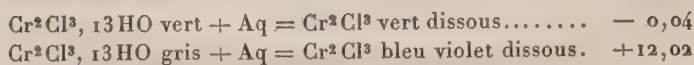
c'est-à-dire qu'elle est identique aux dissolutions bleu violet rencontrées précédemment.

L'état bleu violet constitue donc bien un état isomérique particulier du sesquichlorure de chrome.

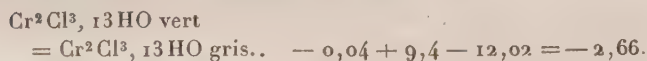
J'appellerai ce chlorure *chlorure gris* et non pas chlorure violet, comme on serait tenté de le faire par analogie avec les autres sels de chrome, pour qu'on ne le confonde pas avec le chlorure anhydre couleur violet fleur de pêcher.

Relations du sesquichlorure vert et du sesquichlorure gris. — Les deux variétés de sesquichlorure cristallisé ont, comme je l'ai dit, la même composition $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO}$. Néanmoins, il y a entre leurs chaleurs de dissolution une différence considérable qui conduit à des conséquences très importantes. Tandis que l'hydrate vert $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO}$ se dissout dans l'eau en absorbant une quantité de chaleur

négligeable, l'hydrate gris $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO}$ se dissout en dégageant une quantité de chaleur très notable :



Ceci a une conséquence importante. J'ai fait voir que le passage de la dissolution verte à la dissolution bleu violet se fait avec un *dégagement* de chaleur de $9^{\text{Cal}}, 4$. On aura, au contraire, pour le passage du chlorure vert solide au chlorure gris solide, une *absorption* de chaleur de $- 2^{\text{Cal}}, 66$.



Le phénomène est donc inverse.

Comme conséquence de ceci, en vertu du principe du travail maximum et par raison de continuité, on peut prévoir que :

1° *L'état stable d'une dissolution étendue de sesquichlorure de chrome doit être l'état bleu violet;*

2° *L'état stable du sesquichlorure solide ou d'une dissolution très concentrée doit être l'état vert;*

3° *L'état stable d'une dissolution de concentration intermédiaire doit être un état intermédiaire entre l'état vert et l'état bleu violet, d'autant plus rapproché de l'état vert que la dissolution est plus concentrée.*

Or ceci est confirmé par tous les faits que j'ai rencontrés jusqu'à présent. Je les résume brièvement.

Une dissolution étendue de sesquichlorure vert, abandonnée à elle-même, se transforme en dissolution bleu violet.

Une dissolution étendue de chlorure bleu violet abandonnée à l'évaporation spontanée devient de plus en plus verte, à mesure qu'elle se concentre, pour aboutir finalement au chlorure vert.

Si l'on chauffe une dissolution étendue, quel que soit son état initial, après refroidissement, elle se rapproche d'autant plus de la dissolution bleu violet qu'elle était plus étendue.

Si au contraire on chauffe une dissolution concentrée, quel que soit son état initial, après refroidissement, elle se rapproche d'autant plus de la dissolution verte qu'elle était plus concentrée.

Influence de l'acide chlorhydrique sur la transformation des dissolutions. — Voici encore d'autres faits qui viennent concorder avec les précédents. Quand un corps est en dissolution dans l'eau en même temps qu'un deuxième corps qui retient à l'état de combinaison la majeure partie de l'eau, on peut considérer le premier corps comme dissous dans une faible quantité d'eau. C'est ce qui arrivera, par exemple, si l'on dissout du sesquichlorure de chrome dans de l'acide chlorhydrique fumant. Or M. l'abbé Godefroy a signalé ce fait, qu'une dissolution de chlorure vert dans l'acide chlorhydrique concentré n'est altérée ni par le temps ni par la chaleur et reste verte. Elle se conduit donc comme une dissolution saturée.

On ne peut pas vérifier le fait par des mesures thermiques; mais je l'ai vérifié de la façon suivante. J'ai chauffé à 80° une dissolution de sesquichlorure dans l'acide chlorhydrique fumant, et, dans la dissolution refroidie, j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique; j'ai ainsi précipité du sesquichlorure vert. Une dissolution de même concentration, mais faite dans l'eau, abandonne du chlorure gris.

Voici une autre expérience. J'ai chauffé une dissolution *étendue* de chlorure gris dans l'acide chlorhydrique fumant; elle est devenue verte et restée verte.

J'ai signalé ces derniers faits, d'abord parce qu'ils viennent confirmer les prévisions de la théorie, et ensuite

parce qu'ils expliquent les contradictions que l'on rencontre dans les écrits des chimistes qui ont étudié le sesquichlorure de chrome. Les uns ont rencontré des dissolutions vertes, la plupart des dissolutions vertes, mais rouges par transparence, très rouges suivant les uns, très faiblement rouges suivant les autres; suivant les uns, ces dissolutions chauffées deviennent vertes et restent vertes après le refroidissement; suivant les autres, ces dissolutions chauffées deviennent violettes par refroidissement. C'est une confusion complète.

L'explication de cette confusion provient de ce que, comme je l'ai déjà dit, la plupart des chimistes ont étudié les dissolutions du sesquichlorure, non pas en dissolvant le chlorure cristallisé qui était très difficile à obtenir, mais en prenant les liqueurs mères provenant directement de la réduction des différents chromates (bichromate de potasse, chromate de plomb, acide chromique) en présence de l'acide chlorhydrique. Or, suivant que ces dissolutions ont été préparées en présence d'une plus ou moins grande quantité d'acide chlorhydrique, à froid ou à chaud, elles doivent présenter, d'après ce que je viens de montrer, toutes ces propriétés contradictoires.

CONCLUSION. — En résumé :

J'ai rencontré deux variétés isomériques du sesquichlorure de chrome hydraté cristallisé, le chlorure vert et le chlorure gris.

Dissoutes dans l'eau, ces deux variétés constituent deux états extrêmes pouvant se transformer l'un dans l'autre en passant par tous les états intermédiaires, la dissolution bleu violet (dissolution du chlorure gris) constituant l'état stable des dissolutions étendues, la dissolution verte l'état stable des dissolutions très concentrées.

Dans les préparations directes des dissolutions de sesquichlorure, on obtient presque toujours un état intermé-

diaire entre les deux états extrêmes, ce qui explique les contradictions des résultats connus relatifs à ces dissolutions. L'origine de ces dissolutions est la réduction des chromates (solutions intermédiaires), la double décomposition entre un sel violet de chrome et un chlorure (solution bleu violet).

De toutes ces dissolutions, quel que soit leur état, la soude employée en quantité équivalente précipite un oxyde de chrome qui est toujours le même et qui, redissous immédiatement dans l'acide chlorhydrique, régénère une dissolution de sesquichlorure gris (solution bleu violet).

Ici se pose une question : Ces deux états du sesquichlorure correspondent-ils aux deux états des autres sels de chrome, l'état vert et l'état violet ? Le chlorure gris correspond sans aucun doute aux sels violets. Pour le chlorure vert, la question est prématurée. J'y répondrai à la fin de ce travail.

Dans l'exposé que je viens de faire, les faits ne sont pas présentés d'une façon synthétique et méthodique. J'ai préféré les exposer pour ainsi dire analytiquement et dans l'ordre où je les ai rencontrés, pour bien faire saisir combien peuvent être utiles dans les recherches de Chimie pure les renseignements de la Thermochimie.

Je vais maintenant étudier le sesquichlorure de chrome de provenances différentes.

CHAPITRE III.

SESQUICHLORURE DE CHROME ANHYDRE.

Le sesquichlorure de chrome anhydre, connu depuis fort longtemps, s'obtient, comme on sait, par l'action combinée du chlore et du carbone sur le sesquioxyde de chrome à une haute température. On obtient dans ces conditions un produit sublimé en magnifiques écailles

violettes, soyeuses, qui est du sesquichlorure de chrome anhydre Cr^2Cl^3 .

Les propriétés fort curieuses de ce composé sont depuis longtemps connues; aussi je ne m'en occuperai dans cette étude qu'à deux points de vue :

1° A quelle variété de chlorure se rattache la dissolution de ce corps dans l'eau?

2° Je donnerai l'explication du mécanisme, jusqu'ici inconnu, qui préside à la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau.

Chaleur de dissolution du sesquichlorure anhydre. —

Le sesquichlorure anhydre, réfractaire à la plupart des agents chimiques, est insoluble dans l'eau pure. M. Peligot a découvert ce fait extrêmement curieux, qu'il s'y dissout très facilement et en très grande quantité par l'addition d'une trace de protochlorure de chrome ($\frac{1}{40000}$).

Cette dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, que j'ai mesuré, parce que cette donnée m'était nécessaire pour l'étude de la transformation du protochlorure de chrome en sesquichlorure.

J'ai dû faire cette détermination dans la fiole calorimétrique fermée et dans une atmosphère d'azote, comme je l'ai déjà indiqué à propos du photochlorure de chrome; car il faut éviter l'oxydation du protochlorure qui sert d'amorce, l'oxydation détruisant sa vertu dissolvante. J'ai trouvé :

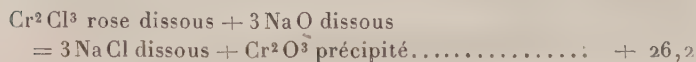


Étude de la dissolution du sesquichlorure anhydre. —

La dissolution ainsi obtenue a l'aspect d'une dissolution de chlorure vert partiellement transformée, en voie de passage au chlorure gris, c'est-à-dire qu'elle est verte, mais dichroïque à la lumière artificielle.

Les mesures thermiques indiquent également un état

intermédiaire entre le chlorure vert et le chlorure gris.



Dans les mêmes conditions, le chlorure vert donne + 31,5 et le chlorure gris + 22,2.

Quant à l'oxyde de chrome précipité dans ces conditions, il est identique à celui qui est précipité dans les mêmes conditions du chlorure vert et du chlorure gris. * J'ai cherché à voir si ce nombre 26,2, qui caractérise l'état de la dissolution, est fixe ou bien dépend de la quantité d'eau employée pour effectuer la dissolution. *J'ai trouvé qu'il en est à peu près indépendant.* Il varie entre 26,2 et 27, le nombre 26,2 correspondant à une solution très étendue, le nombre 27 à une solution saturée.

On serait donc tenté de croire que cette dissolution correspond à un état particulier défini du sesquichlorure et non pas à du chlorure vert partiellement transformé. Il n'en est rien pourtant. Je suis en effet parvenu à extraire de ces dissolutions un chlorure qui n'est autre que le *sesquichlorure vert*.

J'ai employé pour cela deux procédés :

1° En dissolvant du chlorure anhydre dans une petite quantité d'eau (maintenue à 0°), les premières parties du chlorure se dissolvent; puis, lorsque la solution est saturée, si l'on continue à ajouter du chlorure anhydre, il s'hydrate, mais sans se dissoudre. On obtient ainsi une bouillie verte. Cette bouillie, essorée à la trompe et desséchée sur la porcelaine poreuse, n'est autre chose que le chlorure vert (caractérisé par le nombre 31,5), tandis que le liquide séparé est caractérisé par le nombre 27.

2° J'ai fait une dissolution saturée de sesquichlorure anhydre (constamment refroidie à 0°). Elle était caractérisée par le nombre 26,8 et légèrement dichroïque.

Traitée par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, elle a abandonné du sesquichlorure vert cristallisé caractérisé par le nombre 31,5.

Ainsi donc, en résumé, *cette dissolution qui, soit spontanément, soit artificiellement, abandonne du chlorure vert, est caractérisée par des données thermiques déterminées (26,2-27), sensiblement indépendantes de sa concentration, différentes de celles qui caractérisent le chlorure vert (31,5) et correspondant à du chlorure vert en voie de transformation et de passage au chlorure gris.*

J'ajouterai que la dissolution étendue, abandonnée à elle-même, achève de se transformer en quelques jours en une dissolution de chlorure gris.

Il ne faut donc pas voir dans cette dissolution un état particulier nouveau du sesquichlorure de chrome, et l'on peut admettre comme démontré que *le sesquichlorure anhydre, en se dissolvant dans l'eau, donne une solution qui est une dissolution de chlorure vert partiellement transformé et caractérisé par le nombre (26,2; 27).*

Ce fait est en apparence inexplicable; j'en trouverai plus loin l'explication en même temps que la clef du mécanisme de cette dissolution.

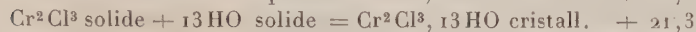
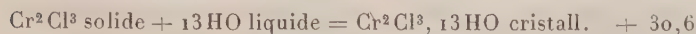
REMARQUE I. — On peut remarquer que le dégagement de chaleur $35^{\text{Cal}},9$, qui accompagne la dissolution du chlorure rose dans l'eau, correspond à la fois à la dissolution du chlorure et à sa transformation partielle, laquelle s'effectue avec un dégagement de chaleur

$$(31,5 - 26,2) = 5,3.$$

Si donc la dissolution du chlorure rose dans l'eau donnait naissance à une solution de chlorure vert, elle serait accompagnée seulement d'un dégagement de

$$35,9 - 5,3 = 30^{\text{Cal}},6,$$

et si l'on se rappelle que le chlorure vert cristallisé se dissout dans l'eau sans phénomène thermique appréciable, ce nombre représentera précisément la chaleur d'hydratation du chlorure anhydre



REMARQUE II. — J'ajouterai encore une remarque que j'aurai à utiliser dans le Chapitre suivant. Quand on fait passer dans la dissolution saturée de chlorure anhydre un courant d'acide chlorhydrique pour en précipiter le chlorure, comme je l'ai indiqué, la dissolution brunit *très rapidement* et de verte devient brun rouge. Elle renferme alors un chlorhydrate de sesquichlorure dont je parlerai plus loin. Une dissolution ordinaire de sesquichlorure cristallisé ne se conduit pas ainsi; ce n'est que par un courant violent d'acide chlorhydrique prolongé *pendant plusieurs jours* qu'elle arrive à prendre la couleur brun rouge.

Les mêmes faits vont se retrouver exactement dans le Chapitre suivant, et de ce rapprochement naîtra l'explication cherchée.

CHAPITRE IV.

SESQUICHLORURE DE CHROME PROVENANT DE L'ACTION DU CHLORE SUR LE PROTOCHLORURE DE CHROME. MÉCANISME DE LA DISSOLUTION DU SESQUICHLORURE DE CHROME ANHYDRE.

Jusqu'ici j'ai étudié le sesquichlorure de chrome provenant, soit de la réduction des chromates, soit de la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau, soit enfin d'un sel violet de sesquioxyde de chrome par double décomposition, et j'ai fait voir que toutes ces variétés se ramenaient à deux variétés extrêmes, le chlorure vert et le chlorure gris.

Il était intéressant de voir quelles variétés de sesquichlorure on obtiendrait en partant du protochlorure. Pour arriver à ce but j'ai employé plusieurs procédés.

Je vais d'abord décrire les résultats auxquels je suis arrivé par l'action directe du chlore sur le protochlorure, parce qu'ils se rattachent immédiatement au sujet traité dans le Chapitre précédent.

Action du chlore sur une dissolution saturée de protochlorure du chrome. — Dans ce but j'ai fait passer un courant de chlore *bien exempt d'oxygène* dans une dissolution très concentrée de protochlorure de chrome, ou plutôt dans un mélange de protochlorure solide et d'une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre complètement. Dans ces conditions on obtient une dissolution très concentrée de sesquichlorure (le sesquichlorure est plus soluble que le protochlorure).

1° Si l'on étend cette dissolution jusqu'à la rendre transparente, on observe qu'elle est verte, mais légèrement dichroïque à la lumière artificielle, comme le serait une dissolution de chlorure vert partiellement transformée.

Néanmoins, de la dissolution saturée précédente, l'acide chlorhydrique gazeux précipite un chlorure cristallisé qui n'est autre que le *sesquichlorure vert* (caractérisé par le nombre 31,5).

2° J'ajouterai que le courant d'acide chlorhydrique, qui précipite le chlorure dissous, transforme très rapidement la liqueur verte en dissolution brun rouge de chlorhydrate de sesquichlorure.

Or j'ai signalé dans le Chapitre précédent ces deux faits comme étant caractéristiques de la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau et ne se produisant pas avec les dissolutions ordinaires de sesquichlorure.

État d'une dissolution de protochlorure soumise à l'action du chlore. — Pour voir si l'analogie se poursuit jusqu'au bout, il suffit de constater, au moyen des mesures

thermiques, l'état de cette dissolution. J'ai fait voir en effet dans le Chapitre précédent que la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau présente en outre cette particularité tout à fait curieuse, d'être une dissolution de chlorure vert partiellement transformé et dans un état de transformation déterminé caractérisé par un nombre compris entre 26,2 et 27, quelle que fût la quantité d'eau employée à effectuer la dissolution.

J'ai fait agir un courant de chlore sur des dissolutions titrées de protochlorure. Cette opération est fort délicate, car elle exige un courant de chlore *absolument exempt d'oxygène*, et d'autre part il faut avoir soin de ne pas prolonger outre mesure le courant de chlore; car le courant prolongé décompose l'eau et, lorsqu'on a finalement balayé l'excès de chlore dissous, par un courant d'air, on a une dissolution qui, outre le sesquichlorure, renferme un peu d'acide chlorhydrique. On est d'ailleurs prévenu de sa présence par le titre de la liqueur de sesquichlorure, qui ne correspond pas au titre de la dissolution du protochlorure employé.

Bref, en conduisant bien l'opération, on obtient une dissolution de sesquichlorure dont le titre correspond exactement à celui de la dissolution de protochlorure. Cette dissolution est verte, dichroïque à la lumière artificielle, comme la dissolution du sesquichlorure anhydre.

Les mesures thermiques indiquent en effet un état intermédiaire entre le chlorure vert et le chlorure gris, et le nombre qui caractérise cet état est précisément le même que celui qui caractérise la dissolution du sesquichlorure anhydre. J'ai trouvé, en effet, 26,2 et 26,7 entre les limites de concentration où j'ai opéré, concentration qui a varié du simple au triple.

Ce dernier fait établit non seulement l'analogie, mais l'identité de ces deux dissolutions. On peut donc considérer comme démontré que la dissolution de protochlorure

rure de chrome chloré est identique à la dissolution du sesquichlorure anhydre.

Mécanisme de la dissolution du sesquichlorure anhydre.

— Ce rapprochement permet, je crois, d'expliquer le mécanisme de la dissolution du sesquichlorure de chrome anhydre. Le sesquichlorure anhydre, insoluble dans l'eau pure, s'y dissout immédiatement et en quantité considérable, par l'addition d'une trace ($\frac{1}{40000}$) de protochlorure de chrome, comme le montra M. Peligot.

C'était là un fait bien extraordinaire et qui excita vivement l'attention. M. Peligot s'exprime ainsi à son sujet : « On chercherait vainement, je pense, parmi tous les phénomènes que nous présente la Chimie minérale, un fait qu'on puisse rapprocher de celui que je viens de signaler à l'Académie. Il s'agit là évidemment, non pas d'un simple phénomène chimique, mais d'un de ces phénomènes de contact, que détermine, en dehors des lois de l'affinité, la présence de certains corps, etc. . . . Il s'agit ici d'un changement moléculaire, qui détermine ou qui accompagne la combinaison de l'eau avec le sesquichlorure de chrome. »

Mais on découvrit ensuite d'autres faits, qui enlevèrent à celui-ci un peu de son caractère de singularité et purent indiquer dans quel sens il fallait en chercher l'explication. C'est ainsi que Pelouze montra que l'on peut, pour obtenir la dissolution du sesquichlorure anhydre, remplacer le protochlorure de chrome par des chlorures réducteurs, tels que les protochlorures d'étain, de fer, de cuivre, etc., ou même par de simples réducteurs comme l'hyposulfite de soude. M. Moissan a montré récemment que tous les protosels de chrome jouissent également de cette vertu dissolvante.

En présence de ces faits, on est conduit à une hypothèse très simple pour expliquer ce phénomène si curieux : *Le protochlorure de chrome agit sur le sesquichlorure par*

son affinité considérable pour le chlore⁽¹⁾ et lui en enlève le tiers pour se transformer lui-même en sesquichlorure dissous (corps différent du sesquichlorure anhydre), en produisant une quantité de protochlorure précisément égale à celle employée pour engager l'action dissolvante. Le protochlorure ainsi formé agit sur une nouvelle quantité de sesquichlorure et de proche en proche la réaction s'étend à la masse entière de ce dernier sel. Quant aux autres réducteurs, il est fort probable qu'ils commencent par enlever du chlore au sesquichlorure de chrome et produisent ainsi une quantité équivalente de protochlorure de chrome. On se trouve ramené au cas précédent.

Cette hypothèse, qui vient naturellement à l'esprit, fut formulée pour la première fois par Loewel, qui était guidé par des considérations particulières sur la constitution de la dissolution du sesquichlorure de chrome. Néanmoins elle ne fut pas admise en général et, comme on ne pouvait l'appuyer par aucune preuve expérimentale, elle resta à l'état d'hypothèse.

Mais les mesures thermiques ont montré que la dissolution du sesquichlorure anhydre est *identique* à une dissolution de protochlorure de chrome chloré; j'ai fait voir qu'elle en possède toutes les propriétés si *particulières*. Il faut donc bien admettre que *le sesquichlorure avant de se dissoudre a passé par l'état de protochlorure*. C'est l'hypothèse même de Loewel. Elle se trouve ainsi pleinement confirmée.

(1) Je montrerai plus loin, en effet, que le protochlorure de chrome se combine avec le chlore, avec un dégagement de chaleur considérable.

CHAPITRE V.

SESQUICHLORURE DE CHROME PROVENANT DE L'ACTION DE
L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE L'OXYGÈNE SUR LE PRO-
TOCHLORURE.

Je viens de faire voir que par l'action directe du chlore sur le protochlorure de chrome on obtient une dissolution de sesquichlorure qui appartient au système des deux variétés que j'ai signalées, et d'où l'on peut extraire le sesquichlorure vert.

Mais on peut passer du protochlorure au sesquichlorure sans avoir recours à l'action directe du chlore, en utilisant l'action combinée de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène.

J'ai employé pour cela deux méthodes différentes qui m'ont conduit à deux résultats différents.

PREMIÈRE MÉTHODE. — Elle consiste à oxyder le protochlorure CrCl au moyen de l'oxygène libre, de façon à former l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ et à traiter ensuite cet oxychlorure par l'acide chlorhydrique, de façon à le transformer en sesquichlorure.

Dans ce but j'ai fait passer dans une dissolution saturée de protochlorure refroidie à 0° un courant d'air, puis, dans la dissolution d'oxychlorure ainsi obtenue, j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et j'ai ainsi précipité une poudre grise qui n'est autre que le *sesquichlorure gris* $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO}$ (caractérisé par le nombre 22,2), que j'ai décrit précédemment.

DEUXIÈME MÉTHODE. — En intervertissant l'ordre des réactions précédentes, j'ai obtenu un résultat différent. Au lieu d'oxyder le protochlorure et de le traiter par l'acide chlorhydrique, j'oxyde le mélange préalablement fait de chlorure et d'acide.

Dans ce but, j'ai fait passer un courant d'air dans un

mélange refroidi à 0° de protochlorure solide et d'acide chlorhydrique fumant. J'ai ainsi obtenu une liqueur vert-émeraude; j'en ai précipité le chlorure dissous suivant ma méthode ordinaire, par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et j'ai obtenu le sesquichlorure vert $\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO}$ isomère du précédent, caractérisé par le nombre 31,5.

Ainsi donc, suivant que l'action oxydante précède l'intervention de l'acide chlorhydrique ou bien qu'elle l'accompagne, le groupement moléculaire s'effectue différemment et l'on est conduit aux deux variétés extrêmes de sesquichlorure.

J'aurai l'occasion d'étudier plus loin ces deux mêmes réactions en liqueur étendue et de constater que, dans ces conditions, le groupement moléculaire s'effectue d'une troisième manière; mais je dois éclaircir tout d'abord un fait que l'on rencontre dans la préparation du sesquichlorure au moyen du protochlorure, je veux parler de la production du chlorhydrate de sesquichlorure.

CHLORHYDRATES DE SESQUICHLORURE DE CHROME.

Si, dans une dissolution dans l'eau de sesquichlorure de chrome *cristallisé*, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, on précipite d'abord, comme je l'ai fait voir, une partie du sesquichlorure dissous. Si l'on prolonge le courant pendant *plusieurs jours*, la liqueur devient peu à peu brune et finalement brun rouge, en même temps que la majeure partie du précipité se redissout.

J'ai déjà signalé ce fait, que la dissolution de sesquichlorure, que l'on obtient par l'action du chlore sur le protochlorure, se transformait en *quelques minutes* sous l'action de l'acide chlorhydrique en liqueur brun rouge, après la précipitation du chlorure. Or les dissolutions de sesquichlorure, qu'on obtient également en partant du

protochlorure, mais par les réactions précédentes, jouissent aussi (surtout la seconde) de cette propriété.

Cette liqueur brune étendue d'eau devient immédiatement verte. C'est une dissolution de chlorhydrate de sesquichlorure de chrome. Je n'ai pas pu isoler tout à fait ce chlorhydrate à cause de son extrême solubilité et de la rapidité avec laquelle il se décompose. Néanmoins, en traitant cette liqueur par l'éther (versé petit à petit et en refroidissant), j'ai obtenu un précipité vert, combinaison très instable de sesquichlorure et d'acide chlorhydrique, qui, pour 1^{er} de sesquichlorure Cr^2Cl^3 , renferme jusqu'à 2^{es}, 5 d'acide; c'est un produit de décomposition du chlorhydrate brun rouge, produit dont la composition varie avec la quantité d'éther employée pour la précipitation. Ce composé vert renferme d'autant plus d'acide que la quantité d'éther employée est plus faible.

Le rôle de l'éther dans cette réaction se conçoit très bien. L'éther se dissout très abondamment dans la solution d'acide chlorhydrique; dès lors, en ajoutant de l'éther à sa solution brun marron, qui est très riche en acide chlorhydrique, on forme une nouvelle liqueur, dans laquelle le chlorhydrate de chlorure est insoluble et de laquelle il est précipité. Malheureusement la dissolution éthérée le décompose en s'emparant d'une partie de son acide.

Pour analyser le produit et le débarrasser de la liqueur mère sans le décomposer, je le lavais sur un entonnoir avec de la benzine, comme je l'ai déjà indiqué à propos du chlorhydrate de protochlorure.

Quoi qu'il en soit, il résulte de ces expériences que les dissolutions de sesquichlorure, lorsqu'elles proviennent du protochlorure, possèdent en quelque sorte une plasticité plus grande que celles qui proviennent de la dissolution du chlorure déjà cristallisé, quoique ces dissolutions abandonnent, sous l'action de l'acide chlorhydrique, les mêmes chlorures cristallisés.

Remarque. — Parmi les preuves que j'ai citées pour établir l'identité de la dissolution du sesquichlorure anhydre, avec une dissolution de protochlorure chloré, il s'en trouve une tirée de la rapidité avec laquelle la dissolution du sesquichlorure anhydre se transforme en dissolution brun rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique. On se demandera alors s'il n'y a pas lieu de comparer la dissolution du sesquichlorure anhydre, non seulement avec la dissolution du protochlorure chloré, ce que j'ai fait, mais aussi avec les dissolutions obtenues par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène sur le protochlorure.

Mais l'étude de ces dissolutions a sa place dans un Chapitre suivant. Néanmoins je puis dire, dès maintenant, que les dissolutions que l'on obtient par l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur les dissolutions étendues de protochlorure diffèrent radicalement, non seulement de la dissolution du protochlorure chloré, mais aussi des dissolutions ordinaires de sesquichlorure. Il n'y a donc pas d'autre rapprochement à établir entre ces dissolutions et la dissolution du sesquichlorure anhydre.

RÉSUMÉ.

En résumé, les variétés de sesquichlorure de chrome que j'ai rencontrées jusqu'à présent proviennent d'origines bien différentes :

Sesquichlorure provenant des chromates par réduction;

Sesquichlorure provenant du protochlorure de chrome par chloruration ou oxydation (en liqueur concentrée);

Sesquichlorure anhydre (provenant de l'action du chlore sur le sesquioxyde);

Sesquichlorure provenant des sels violets de sesquioxides de chrome par double décomposition.

J'ai fait voir que le sesquichlorure de chrome qui prend naissance dans ces réactions se rattache à deux variétés

seulement, le sesquichlorure vert et le sesquichlorure gris, dont les solutions dans l'eau constituent deux états extrêmes, reliés l'un à l'autre par une infinité d'états intermédiaires.

J'ai fait voir que ces réactions donnent rarement naissance aux dissolutions extrêmes, mais généralement à des dissolutions intermédiaires. Mais, de ces dissolutions intermédiaires, l'acide chlorhydrique précipite toujours l'un ou l'autre des deux chlorures extrêmes, mais jamais de produit intermédiaire.

Toutes ces dissolutions présentent cette propriété commune : la soude, employée en quantité équivalente, en précipite un oxyde de chrome qui est toujours le même, caractérisé par ce fait que, redissous dans l'acide chlorhydrique, il donne une dissolution de sesquichlorure gris, avec un dégagement de chaleur de 20^{cal},7 pour 1^{eq} de sesquioxycde.

Ce fait établit un lien de parenté entre toutes ces dissolutions d'origines si différentes, en les rattachant à une même variété d'oxyde de chrome.

Je rencontrerai en effet dans la suite des dissolutions dont la soude précipitera des variétés de sesquioxycde différentes de celle-ci.

CHAPITRE VI.

LE SESQUICHLORURE VERT CRISTALLISÉ CORRESPOND-IL AUX SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME DITS SELS VERTS DE CHROME? CONSTITUTION DES SELS VERTS DE CHROME.

Constitution des sels verts de chrome. — Il faut d'abord établir bien nettement ce que l'on entend par sels verts de chrome; car on a, je crois, jusqu'à présent confondu sous ce même nom deux séries de composés bien différents, ainsi que je vais le faire voir.

On sait que les sels de sesquioxycde de chrome cristal-

lisés ont en général une couleur qui varie du violet au rouge; on les appelle *sels violets de chrome*.

Si l'on chauffe les *dissolutions* des sels violets de chrome au-dessus de 80° , ces dissolutions deviennent vertes; si la dissolution est étendue, au bout d'un temps plus ou moins long, très variable suivant la nature de l'acide du sel, ces dissolutions reviennent à l'état violet. Si l'on a concentré la dissolution, on obtient un sirop vert foncé *incristallisable*. Ce sont ces sirops incristallisables que l'on désigne le plus souvent sous le nom de *sels verts de chrome*.

Les sels violets et les sels verts correspondent à deux variétés distinctes de sesquioxyde de chrome. L'oxyde précipité des sels violets redissous dans un acide régénère un sel violet; l'oxyde précipité des sels verts régénère un seul vert (Berzélius). Ces deux oxydes diffèrent complètement par leurs caractères chimiques.

Mais j'ai trouvé entre ces deux oxydes une différence capitale, qui m'a été dévoilée par les mesures thermochimiques : *tandis que l'oxyde précipité des sels violets fixe 3^{es} d'acide, l'oxyde précipité des sels verts ne fixe que 2^{es} d'acide*. Je me borne à citer ce résultat qui ne se rattache qu'indirectement à ce travail et qui fait partie d'une étude que j'ai commencée sur les états isomériques du sesquioxyde de chrome.

D'après ce résultat voici quelle serait la constitution des liqueurs vertes, appelées *sels verts de chrome*, obtenues en chauffant une dissolution violette : *Sous l'action de la chaleur, l'oxyde combiné à 3^{es} d'acide éprouve une modification qui change sa capacité de saturation, il ne retient plus que 2^{es} d'acide; le troisième est libre. On a une liqueur verte. A la longue, ou plus rapidement sous différentes influences, l'oxyde tend à revenir à son ancien état et à reprendre sa capacité de saturation normale; il fixe alors petit à petit le troisième équivalent*

d'acide resté libre et la liqueur violette se trouve régénérée.

Ainsi que le fait remarquer très justement Loewel, la nature de l'acide combiné au sesquioxyde de chrome a une grande influence sur la rapidité avec laquelle le sesquioxyde de chrome revient à son état moléculaire primitif. C'est ainsi que l'azotate de sesquioxyde de chrome chauffé en dissolutions étendues est vert, mais redevient immédiatement bleu violet par refroidissement; tandis que le sulfate vert met plusieurs mois à revenir à cet état. Je ferai voir plus loin que le chlorure se trouve dans le cas de l'azotate.

Avant de répondre à la question posée en tête de ce Chapitre, il faut encore ajouter une observation. A côté de ces dissolutions vertes incristallisables appelées généralement sels verts de chrome, dont je viens d'indiquer la constitution, existent quelques sels de chrome cristallisés et qu'on serait tenté d'appeler aussi sels verts de chrome, parce qu'ils sont verts. Ces sels verts cristallisés ont la composition des sels violets correspondants, avec cette différence que les sels violets sont plus riches en eau. M. Etard (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1089) en a décrit deux, le sulfate et le phosphate, obtenus par l'action de la chaleur sur les sels violets *cristallisés* correspondants. Il faut donc bien se garder de les comprendre sous la même dénomination que les sels verts incristallisables, puisqu'ils renferment un oxyde qui retient 3^{eq} d'acide. M. Etard n'indique pas quelle est la nature de l'oxyde précipité de ces sels. J'éclaircirai facilement ce fait, par les mesures thermiques dans le travail dont j'ai parlé.

Le sesquichlorure vert cristallisé ne correspond pas aux sels verts de chrome. Je puis maintenant répondre à la question posée au début du Chapitre. Pour le sesquichlorure vert cristallisé la réponse n'est pas douteuse. Le sesquichlorure vert cristallisé ne correspond pas aux sels

verts de sesquioxyde de chrome, puisqu'il renferme 3^{eq} d'acide et que l'oxyde que l'on précipite de ses dissolutions se combine avec 3^{eq} d'acide ⁽¹⁾.

Il en diffère encore par bien d'autres caractères :

1° J'ai fait voir qu'on pouvait l'obtenir à froid (en partant du protochlorure de chrome).

2° Une dissolution de chlorure gris, abandonnée à l'évaporation spontanée, se transforme en dissolution verte, à froid, par le seul fait de la concentration, ce qui est absolument contraire à ce qui se passe pour les autres sels violets de chrome.

3° Enfin, si l'on se reporte à ce que j'ai dit dans le Chapitre consacré aux relations du chlorure gris et du chlorure vert, on voit que le chlorure vert n'est autre chose que l'état stable, définitif, des dissolutions très concentrées du chlorure de chrome, ou, pour parler d'une façon plus générale, le chlorure vert est la forme qu'adopte le chlorure de chrome lorsqu'il se trouve en présence d'une très faible quantité d'eau non combinée.

Ces deux chlorures vert et gris, qui ont la même composition $\text{Cr}^3\text{Cl}^3, 13\text{HO}$ sont étroitement liés l'un à l'autre, par ce fait que l'oxyde précipité de leurs dissolutions est identique. C'est l'oxyde des sels violets de chrome. *C'est l'ensemble de ces deux isomères qui correspond aux sels violets.*

En un mot, je pense que l'on doit voir dans le chlorure vert une modification isomérique du chlorure gris, n'ayant aucun rapport, ni d'origine ni de propriétés avec ce que l'on appelle la modification verte des sels de chrome.

(1) En effet, traité immédiatement après sa précipitation par 2^{eq} d'acide chlorhydrique, il s'y dissout en dégageant + 12^{Cal}, 5; un troisième équivalent ajouté immédiatement s'y combine en dégageant + 8^{Cal}, 2 et donne une dissolution de sesquichlorure bleu violet.

Des études ultérieures m'apprendront s'il correspond aux sels verts cristallisés décrits par M. Etard.

Modification du sesquichlorure correspondant aux sels verts de chrome. — Est-ce à dire que la modification que la chaleur fait éprouver aux autres sels de chrome ne se produise pas avec le sesquichlorure ? Je vais faire voir dans quelles conditions elle peut se produire.

Si l'on chauffe des dissolutions de sesquichlorure suffisamment concentrées, comme celles de la série que j'ai étudiée dans le Chapitre des relations entre les deux chlorures, après refroidissement, on constate, comme je l'ai fait voir, que la dissolution est plus ou moins rapprochée de l'un des deux états extrêmes, suivant qu'elle est plus ou moins concentrée. Mais l'oxyde précipité de ces dissolutions n'a pas gardé trace de modification : c'est l'oxyde des sels violets. Si donc la chaleur a produit pendant l'échauffement une modification analogue à celle qu'elle produit sur les autres sels de chrome, on peut affirmer qu'après le refroidissement il ne reste pas de traces d'une modification semblable.

Mais il n'en est pas de même si l'on s'adresse aux dissolutions étendues. Si l'on chauffe une dissolution assez étendue pour être transparente, on constate que, quel que soit l'état initial de cette dissolution, pendant l'échauffement elle devient vert sombre, et dichroïque à la lumière artificielle ; mais sitôt qu'on la refroidit, si rapide que soit ce refroidissement, elle change de couleur, et, quand elle est froide, elle a une couleur vert bleu, voisine de la couleur bleu violet des dissolutions de chlorure gris ; elle passe d'ailleurs ensuite à l'état bleu violet au bout d'un temps assez long.

L'étude thermique de cette dissolution, faite immédiatement après son refroidissement, montre que l'oxyde précipité de cette dissolution a subi une certaine modification. En effet, tandis que l'oxyde précipité des dissolu-

tions ordinaires se dissout dans l'acide chlorhydrique avec un dégagement de chaleur de $20^{\text{Cal}},7$ par équivalent d'oxyde, l'oxyde précipité de cette dissolution se dissout en dégageant $+18,9$ et la dissolution régénérée n'est pas bleu violet, mais vert bleu, comme la dissolution d'où l'on a précipité l'oxyde.

Ainsi donc, lorsqu'on chauffe une dissolution étendue de sesquichlorure, elle éprouve une modification analogue à celle qu'éprouvent les autres sels de chrome; mais cette modification se détruit immédiatement, presque complètement par le seul fait du refroidissement de la liqueur, comme cela arrive pour l'azotate de sesquioxyde. Avec une dissolution concentrée, après refroidissement, il n'y a pas trace de cette modification.

On serait donc tenté de conclure de là que la modification verte n'existe pas à froid pour le sesquichlorure de chrome, comme pour les autres sels de sesquioxyde. Il n'en est rien. Pour l'obtenir, il suffit de dissoudre dans l'acide chlorhydrique l'oxyde précipité d'un sel vert; on a une dissolution verte, et l'on constate, comme je l'ai déjà dit, que l'oxyde ne fixe que 2^{eq} d'acide chlorhydrique, au moins dans les premiers temps.

Mais l'étude de cette dissolution se rattache à une étude plus générale, celle des dissolutions que l'on obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de chrome diversement modifié, étude qui est liée à celle des états isomériques du sesquioxyde de chrome, étude fort délicate, qui ne peut être menée à bonne fin qu'avec l'aide des méthodes thermochimiques.

J'ai commencé cette étude, mais, à cause de sa complexité, j'ai préféré réunir les résultats précédents qui forment un tout bien déterminé, *qui constitue l'étude du sesquichlorure de chrome proprement dit.*

Dans le Chapitre suivant, qui traite de la chaleur de formation du sesquichlorure, je serai amené incidem-

ment à donner les premiers résultats de ces recherches, car je rencontrerai des dissolutions dont la soude précipite des variétés nouvelles de sesquioxyde.

CHAPITRE VII.

CHALEUR DE FORMATION DU SESQUICHLORURE DE CHROME. ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SESQUIOXYDE DE CHROME.

Pour terminer l'étude du sesquichlorure de chrome proprement dit, il ne me reste plus qu'à étudier sa chaleur de formation. La chaleur de formation du protochlorure de chrome et en général des sels de protoxyde de chrome étant inconnue, je devrai me borner à étudier la chaleur de formation à partir du protochlorure de chrome. C'est là d'ailleurs un problème intéressant; j'ai déjà fait voir en effet, dans la première Partie de ce travail, que le protochlorure de chrome fixe l'oxygène avec une énergie comparable à celle d'un corps simple. Il y a lieu de voir si ce phénomène est particulier à l'oxygène ou s'il se reproduit avec le chlore.

Choix de la méthode. — Il semblerait que la méthode la plus simple pour étudier la transformation du protochlorure en sesquichlorure consisterait à faire agir directement le chlore (pur, exempt d'oxygène) sur le protochlorure et à mesurer le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction; mais cette opération présente des difficultés pratiques assez grandes, dont j'ai déjà signalé les principales, et d'ailleurs ce procédé ne présente pas de sécurité absolue, ainsi que l'a montré M. Berthelot [*Agents d'oxydation et de réduction* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. V, p. 318)].

J'ai employé une méthode détournée en prenant comme agent d'oxydation l'oxygène libre. Les difficultés pratiques sont bien moindres, puisqu'on n'a plus à éviter la présence de l'oxygène, et d'autre part la réaction est

parfaitement déterminée. Je l'ai décrite avec détail dans la première Partie de ce travail.

Pour déduire de la chaleur dégagée dans cette réaction la chaleur dégagée par la transformation du protochlorure en sesquichlorure, j'ai employé les deux cycles de réaction suivants :

État initial : Cr^2Cl^2 solide + Cl gaz
+ O gaz + H gaz + 12 Na O étendue,

* *État final* : Cr^2O^3 dissous dans 9 Na O étendue
+ 3 Na Cl étendu + HO liquide.

Premier cycle.

Cr^2Cl^2 anhydre + Cl gaz = Cr^2Cl^3 anhydre.....	+ x
Cr^2Cl^3 anhydre + Aq = Cr^2Cl^3 dissous (état spécial).....	+ 35,9
Cr^2Cl^3 dissous dans cet état + 12 Na O dissous = 3 Na Cl dissous + Cr^2O^3 dissous dans 9 Na O....	+ 27,2
H gaz + O gaz = HO liquide.....	+ 34,5
Total.....	$x + 97,6$

Deuxième cycle.

Cr^2Cl^2 anhydre + Aq = Cr^2Cl^2 dissous.....	+ 18,6
Cr^2Cl^2 dissous + O gaz = $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ dissous.....	+ 50,4
H gaz + Cl gaz + Aq = H Cl dissous.....	+ 39,3
$\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ dissous + H Cl dissous (état spécial).....	+ 0,6
($\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ + H Cl) dissous + 12 Na O dissous = 3 Na Cl dissous + Cr^2O^3 dissous dans 9 Na O....	+ 28,1
Total.....	+ 137,0

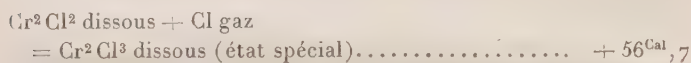
La plupart de ces nombres ont été déjà donnés dans le courant de ce travail; la détermination des autres ne présentant aucune difficulté spéciale, je me borne à les donner sans commentaires :

$$x = 137 - 97,6 = 39,4.$$

Ainsi donc 1^{er} de chlore gazeux Cl = 35,5, en se fixant sur Cr^2Cl^2 solide, dégage + 39^{cal},4. C'est là un dégage-

ment de chaleur considérable. Ce nombre de calories est en effet du même ordre que ceux qui accompagnent la fixation de 1^{eq} de chlore sur le fer et les métaux de cette famille (¹). Ce résultat ainsi que celui que j'ai trouvé pour la fixation de l'oxygène par le même protochlorure dénotent chez ce composé une activité de combinaison comparable à celle d'un corps simple, et expliquent ses propriétés réductrices si remarquables.

En utilisant une partie des mêmes cycles, on peut calculer facilement le dégagement de chaleur qui accompagne la fixation du chlore sur le protochlorure dissous, en se rappelant que l'état du chlorure ainsi obtenu est identique à l'état du sesquichlorure anhydre dissous. On trouve ainsi :

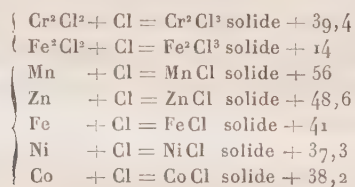


Je rappelle que dans les mêmes conditions on a



REMARQUE I. — *États moléculaires de l'oxyde de chrome.* — Dans les expériences primitives, l'oxyde de chrome était précipité par une quantité de soude équivalente (3NaO); or, pour que l'identité finale des états fût réalisée dans les deux cycles, il fallait que l'oxyde de

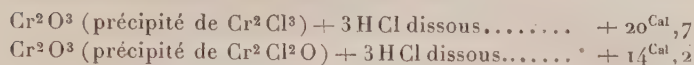
(¹) Voici quelques termes de comparaison :



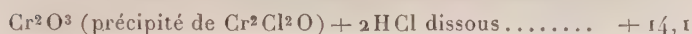
On voit quelle différence énorme doit exister entre les propriétés réductrices du protochlorure de chrome, et celles du protochlorure de fer.

chrome précipité, dans ces conditions, du sesquichlorure, fût dans le même état moléculaire que l'oxyde précipité de l'oxychlorure.

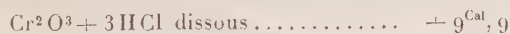
Pour comparer ces deux oxydes, j'ai mesuré leur chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique *immédiatement* après leur précipitation. J'ai trouvé :



Ainsi donc ces deux oxydes ne sont pas identiques; mais la différence dans les chaleurs de neutralisation de ces deux oxydes tient à ce fait très curieux que, *tandis que le premier se combine avec 3^{eq} d'acide chlorhydrique, le second ne se combine qu'avec 2^{eq}*. En effet, j'ai trouvé



Pour amener ces deux oxydes de chrome à un état identique, j'ai eu recours à l'action d'un excès de soude, action signalée par M. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. I, p. 102). J'ai étudié méthodiquement cette action. J'ai fait agir sur 1^{eq} du premier oxyde successivement 3^{eq}, 6^{eq}, 9^{eq} de soude; 9^{eq} suffirent pour le dissoudre; si l'on neutralise alors la soude par l'acide chlorhydrique, on reprécipite le sesquioxyde de chrome, mais un sesquioxyde modifié. J'ai reconnu que 9^{eq} de soude, c'est-à-dire la quantité nécessaire à la dissolution du sesquioxyde, amenaient celui-ci à un état définitif; en effet, quel que soit l'excès de soude ajouté en plus de 9^{eq}, la soude étant ensuite neutralisée d'abord et l'oxyde ainsi reprécipité, on a toujours ensuite



Quant à l'oxyde précipité de l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$, j'ai reconnu que 3^{eq} de soude suffirent pour le dissoudre et

l'amener au même état final que le précédent. J'ai trouvé en effet, après sa reprécipitation,



L'usage des deux cycles précédents se trouve ainsi justifié.

Mais, chose remarquable et que je me borne à signaler maintenant, *l'oxyde de chrome ainsi modifié, qu'il provienne du sesquichlorure ou de l'oxychlorure, ne se combine plus désormais qu'avec 2^{eq} d'acide chlorhydrique*, au moins dans les premiers temps (¹).

En résumé, j'ai rencontré dans cette étude différentes variétés d'oxyde de chrome :

1° L'une est précipitée de la dissolution de l'une quelconque des deux variétés isomériques de sesquichlorure solide, ou bien d'un sel violet de chrome par une quantité équivalente de soude 3 NaO.

Il est caractérisé par ce fait qu'il se combine avec 3^{eq} d'acide chlorhydrique. En effet, traité immédiatement après sa précipitation par 2^{eq} d'acide chlorhydrique, il s'y dissout en dégageant + 12^{Cal},5; un troisième équivalent ajouté immédiatement s'y combine en dégageant + 8^{Cal},2 et donne une dissolution de sesquichlorure bleu violet.

2° Un autre oxyde est précipité de même de l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ (formé par l'oxydation du protochlorure CrCl) par 2^{eq} de soude. Il est caractérisé par ce fait qu'il ne se combine qu'avec 2^{eq} d'acide chlorhydrique. En effet, traité immédiatement après sa précipitation par 2^{eq} d'acide, il dégage + 14,1; l'addition d'un troisième équivalent ne produit pas de chaleur sensible. On a une solution verte.

(¹) Lœwel, dans son Mémoire *Sur les oxydes de chrome*, a étudié aussi la modification que fait subir à l'oxyde de chrome le fait de sa dissolution par la soude, et il pense que cette modification consiste dans un changement de la capacité de saturation de l'oxyde, mais sans en donner toutefois de preuve certaine.

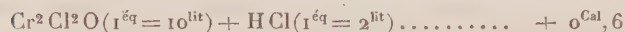
3° Les deux oxydes précédents, traités par un excès de soude capable de les dissoudre, puis reprecipités en neutralisant cette soude, fournissent un troisième oxyde qui dégage avec 2^{eq} d'acide + 10^{cal} et qui ne dégage pas de chaleur avec un troisième équivalent.

4° L'oxyde des sels verts de chrome, autres que les chlorures, se comporte comme les deux dernières variétés, c'est-à-dire qu'il ne fixe que 2^{eq} d'acide; mais je n'ai pu l'obtenir à un état de pureté suffisant pour pouvoir donner sa chaleur de neutralisation exactement.

Je me borne à signaler ces faits qui ne se rattachent qu'indirectement à cette étude.

REMARQUE II. — *Constitution des liqueurs résultant de l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur le protochlorure de chrome.* — De la discussion des réactions utilisées dans les cycles précédents on peut encore déduire des conclusions intéressantes.

Considérons en effet la réaction



Le faible dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction nous fait voir que, *en liqueur étendue*, l'acide chlorhydrique ne se combine pas sensiblement avec l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ qui provient de l'oxydation du protochlorure.

J'ai fait voir que, dans les mêmes conditions, l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$, préparé en dissolvant le sesquioxyde normal Cr^2O^3 dans 2^{eq} HCl seulement, dégageait par l'addition d'un 3^e équivalent + 8^{cal}, 2.

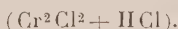
La différence entre ces deux oxychlorures de même composition tient à ce qu'ils correspondent à deux variétés de sesquioxyde dont la capacité de saturation est différente.

J'ai fait voir également que, lorsqu'on réalisait cette même réaction, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une *solution saturée* de protochlo-

rure oxydé $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$, on obtenait un précipité de sesquichlorure gris Cr^2Cl^3 , 13 HO, lequel correspond au sesquioxyde normal triacide.

Le groupement des éléments s'opère donc différemment suivant que la réaction s'effectue en liqueur étendue ou en liqueur concentrée, en présence d'une faible quantité d'acide ou en présence d'un grand excès d'acide.

J'ajouterai qu'on arrive à la même conclusion en renversant l'ordre des actions de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en oxydant le mélange préalablement fait de protochlorure et d'acide chlorhydrique



J'ai fait voir que, si l'on réalise cette réaction en liqueur concentrée, on obtient le sesquichlorure vert isomère du précédent, et correspondant comme lui au même sesquioxyde normal.

Mais, en effectuant cette réaction en liqueur étendue, on arrive au même résultat que dans le cas précédent, c'est-à-dire à un mélange d'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ et d'acide chlorhydrique HCl.

En effet, j'ai constaté : 1° que l'oxydation d'un mélange $\text{Cr}^2\text{Cl}^2 + \text{HCl}$ dégage la même quantité de chaleur, aux erreurs près d'expérience, que le protochlorure seul Cr^2Cl^2 qui donne l'oxychlorure $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$; 2° la dissolution ainsi obtenue, traitée par la soude, donne le même dégagement de chaleur que la dissolution $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O} + \text{HCl}$.

REMARQUE III. — *Chaleur d'oxydation des sels de protoxyde de chrome.* — J'ai déterminé directement la chaleur de transformation du protochlorure de chrome en sesquichlorure. Cette donnée pourra servir de base pour étudier la chaleur de passage des sels de protoxyde de chrome aux sels de sesquioxyde correspondants. Il suffira de réaliser dans le calorimètre des doubles décompositions entre un sel de protoxyde de chrome et d'autres sels.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, consacrée au protochlorure de chrome, j'ai décrit un ensemble de procédés qui simplifient la préparation et le maniement de ce corps jusqu'à présent si difficile à obtenir.

J'ai décrit successivement :

Une réaction nouvelle et rapide pour obtenir le protochlorure dissous ;

Un procédé simple pour l'obtenir cristallisé ;

Un système de dessiccation à l'abri de l'air, qui est applicable à tous les corps altérables au contact de l'air, qui permet de les dessécher, de les manier avec une grande simplicité sans le secours d'appareils spéciaux ;

Un nouveau procédé de préparation du protochlorure anhydre ;

Un chlorhydrate de protochlorure de chrome



que j'ai rencontré dans la préparation du protochlorure.

J'y ai joint plusieurs données thermochimiques que je réunirai plus loin.

Dans cette première Partie, qui n'est qu'un préambule, je n'ai eu nullement en vue l'étude des propriétés du protochlorure ; j'ai eu seulement pour but d'indiquer les procédés nouveaux de préparation que j'ai utilisés pour l'étude des relations du protochlorure avec le sesquichlorure, qui se trouvent exposées dans le courant de la seconde Partie.

La deuxième Partie de ce travail, qui est la principale, est consacrée à l'étude du sesquichlorure de chrome, de ses états isomériques, de ses relations avec le protochlorure.

J'y ai démontré l'existence de deux états isomériques du sesquichlorure de chrome hydraté cristallisé : le *sesquichlorure vert* et le *sesquichlorure gris* ayant la même composition $\text{Cr}^2 \text{Cl}^3, 13 \text{ HO}$.

J'ai donné pour le sesquichlorure vert *cristallisé*, déjà connu mais difficile à obtenir, un procédé commode et rapide de préparation, ainsi que plusieurs modes nouveaux de production.

On ne connaissait le sesquichlorure gris qu'à l'état dissous. J'ai donné, pour l'obtenir à l'état cristallisé, deux procédés de préparation ainsi que plusieurs modes de production nouveaux pour l'obtenir en dissolution.

J'ai étudié à l'aide des données thermiques les relations de ces deux isomères, les circonstances et les lois de leurs transformations réciproques l'un dans l'autre, les conditions de la stabilité de leurs dissolutions, et j'ai fait voir que les données de l'expérience étaient conformes aux prévisions de la Thermochimie.

Cette étude méthodique des transformations des dissolutions des deux isomères m'a permis de donner l'explication de faits multiples, contradictoires, sans lien apparent, épars dans les Mémoires de différents chimistes, en les reliant entre eux et les faisant entrer dans un même cadre.

Passant en revue un certain nombre de réactions de différente nature qui donnent naissance à des dissolutions de sesquichlorure, j'ai fait voir qu'il fallait rattacher toutes ces dissolutions, si différentes qu'elles fussent en apparence, à ces deux types uniques.

J'ai montré l'étroite parenté de ces deux isomères, en faisant voir qu'ils se rattachaient à un même oxyde de chrome, l'oxyde des sels violets de sesquioxyle de chrome, et j'ai montré également qu'il n'y a aucun lien entre le sesquichlorure vert cristallisé et ce que l'on appelle l'état vert des sels de chrome. A cette occasion, j'ai indiqué la constitution de ces composés, en faisant voir qu'ils correspondent à une variété biacide de sesquioxyle. J'ai montré pourquoi, dans les mêmes conditions, le sesquichlorure ne donnait pas naissance à un composé analogue, mais dans quelles conditions on pouvait l'obtenir.

A côté de cette nouvelle variété de sesquioxyde de chrome, j'ai décrit incidemment deux autres variétés également biacides, réservant d'ailleurs l'étude de ces différentes variétés pour un travail spécial.

Dans le courant de ce travail, j'ai rencontré l'explication du fait si curieux découvert par M. Peligot, de l'action dissolvante exercée par le protochlorure de chrome sur le sesquichlorure anhydre; j'en ai indiqué le mécanisme et démontré que le sesquichlorure anhydre, pour se dissoudre, devait passer par l'état transitoire de protochlorure.

Enfin j'ai rencontré également des chlorhydrates de sesquichlorure de chrome, mais dont je n'ai pu donner la composition exacte.

La plupart de ces résultats ont été obtenus en prenant pour base les mesures thermochimiques. Aussi, au cours de ce travail, ai-je déterminé plusieurs données thermiques, dont la principale est la chaleur de transformation du protochlorure de chrome en sesquichlorure. Voici les plus importantes :

Chaleurs de formation.

$\text{Cr}^2\text{Cl}^2 \text{ sol.} + \text{Cl gaz}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ anhydre} \dots\dots\dots$	$+ 39,4$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^2 \text{ diss.} + \text{Cl gaz}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ diss. (état spécial)} \dots\dots\dots$	$+ 56,7$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^2 \text{ diss.} + \text{O gaz}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O dissous} \dots\dots\dots$	$+ 50,4$

Chaleurs de dissolution et d'hydratation.

$\text{CrCl sol.} + \text{Aq}$	$= \text{CrCl dissous} \dots\dots\dots$	$+ 9,3$
$\text{CrCl, 4HO} + \text{Aq}$	$= \text{CrCl dissous} \dots\dots\dots$	$+ 1$
$\text{CrCl sol.} + 4\text{HO liq.}$	$= \text{CrCl, 4HO cristallisé} \dots\dots\dots$	$+ 8,3$
$\text{CrCl sol.} + 4\text{HO sol.}$	$= \text{CrCl, 4HO cristallisé} \dots\dots\dots$	$+ 5,1$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ anhydre} + \text{Aq}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ dissous (état spécial)} \dots\dots\dots$	$+ 35,9$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO vert} + \text{Aq}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ vert dissous} \dots\dots\dots$	$- 0,04$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO gris} + \text{Aq}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ gris dissous} \dots\dots\dots$	$+ 12,02$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ anhyd.} + 13\text{HO sol.}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO vert cristallisé} \dots\dots\dots$	$+ 21,3$
$\text{Cr}^2\text{Cl}^3 \text{ anhyd.} + 13\text{HO sol.}$	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3, 13\text{HO gris cristallisé} \dots\dots\dots$	$+ 18,6$

Chaleurs de transformation isomérique.

$\text{Cr}^2\text{Cl}^3_3\text{HO}$ vert solide	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3_3\text{HO}$ gris solide.....	— 2,7
Cr^2Cl^3 vert étendu	$= \text{Cr}^2\text{Cl}^3$ gris étendu.....	+ 9,4

Chaleurs de neutralisation des oxydes de chrome.

Cr^2O^3 normal (oxyde des sels violets) + 3 H Cl étendu.....	+ 20,7
Cr^2O^3 biacide (provenant de Cr Cl oxydé) + 2 H Cl étendu.....	+ 14,1
Cr^2O^3 biacide (oxyde modifié par excès de Na O) + 2 H Cl étendu..	+ 10,0

Vu et approuvé :

Paris, le 31 mai 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 mai 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Polarisation rotatoire.

Vu et approuvé :

Le 31 mai 1886.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 mai 1886.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

12030

Quai des Augustins, 55.
